



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

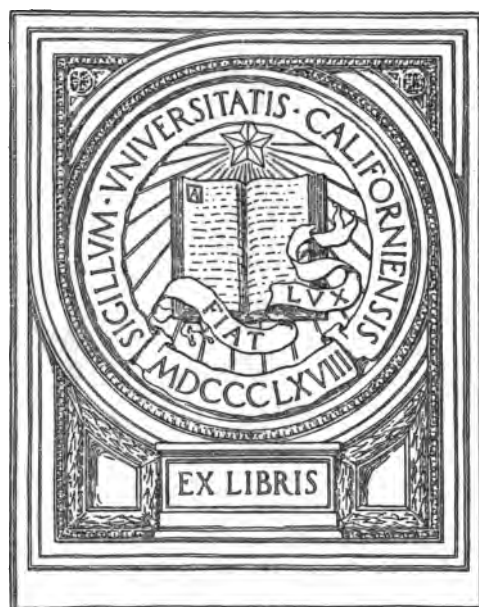
UC-NRLF



8 3 887 982

Wald Weigel  
1812 - 1880 - 1881  
pzig. Königsstr. 1.

GIFT OF  
W. A. Setchell



BIOLOGY  
LIBRARY





*Wa Scheel,  
Mar. 1892.*

# PHYTOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

HERAUSGEGEBEN

VON

**DR. ROBERT SACHSSE.**

PRIVATDOCENT DER AGRICULTURCHEMIE AN DER UNIVERSITÄT LEIPZIG.

LEIPZIG  
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

I.

---

LEIPZIG,  
VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1880.

QK861

S3

BIOLOGY  
LIBRARY

TO VIRU  
AIRPORT LIAISON

Gift of Dr. W.A. Satchell



## VORWORT.

---

Die vorliegende Schrift erstattet Bericht über eine Reihe von Untersuchungen, welche in dem agriculturchemischen Laboratorium der Universität Leipzig in der von mir vertretenen Richtung ausgeführt worden sind. Sie schließt sich meinem vor etwa drei Jahren erschienenen Buche „*Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteïnsubstanzen*“ insofern als Fortsetzung und Ergänzung an, als sie durch Mittheilung von Special-Untersuchungen einen Beitrag zur Lösung darin offen gelassener Fragen liefern will.

Ich kann diese wenigen Einleitungsworte nicht schließen, ohne eines rein äußeren Umstandes hier zu gedenken. Die nachfolgenden Untersuchungen wurden noch ausgeführt in dem alten agriculturchemischen Laboratorium, dessen nach jeder Richtung hin unzulängliche Beschaffenheit den meisten Arbeiten ernste Schwierigkeiten in den Weg legte. Jetzt steht der agriculturchemischen Forschung an der Universität Leipzig ein Laboratorium zur Verfügung, welches, Dank der Liberalität des Hohen Ministeriums und der Stände, auch den weitgehendsten Ansprüchen genügt, vielleicht von keinem Institut gleicher Richtung in Deutschland erreicht, keinesfalls übertroffen wird. Möge diese Gunst der äußeren Verhältnisse sich der wissenschaftlichen Arbeit förderlich erweisen!

Leipzig, im Januar 1880.

**Dr. Robert Sachsse.**

M123310



## INHALT.

	Seite
I. Chemische Untersuchungen über das Chlorophyll, von Dr. ROBERT SACHSSE . . . . .	1
II. Ueber die Stärkeformel u. über Stärkebestimmungen, von Dr. ROBERT SACHSSE . . . . .	47
III. Ueber einige chemische Vorgänge bei der Keimung, von Dr. OSKAR KELLNER. . . . .	53
IV. Ueber die aus Kirschgummi entstehende Zuckerart, von Dr. ERNST MARTIN . . . . .	69
V. Ueber aus Traganth entstehenden Zucker von HANS VON SANDERS-LEBEN . . . . .	90
VI. Ueber die Bestimmung reducirender Zucker neben Rohrzucker, von Dr. FRIEDRICH HEINRICH . . . . .	93
VII. Ueber die Zersetzung stickstoffhaltiger Substanzen durch salpetrige Säure, von Dr. FRIEDRICH HEINRICH . . . . .	101



CHEMISCHE  
UNTERSUCHUNGEN UEBER DAS CHLOROPHYLL

VON

DR. ROBERT SACHSSE.

Vor einigen Jahren habe ich die Vermuthung ausgesprochen<sup>1</sup>, dass das Chlorophyll nicht, wie es gewöhnlich aufgefasst wird, die Ursache, sondern vielmehr eine der ersten Folgen der Assimilation sei. Ich glaubte voraussetzen zu dürfen, dass das Chlorophyll das erste Assimilationsproduct (oder eins der ersten) der Pflanze sei, aus dem durch weitere Umwandlungen Stärke oder Kohlehydrate überhaupt entstehen könnten. Umgekehrt zog ich aus einer Reihe von Beobachtungen, die von Seiten verschiedener Forscher vorlagen, den Schluss, dass die Kohlehydrate in der Pflanze gelegentlich in Chlorophyll zurückverwandelt werden könnten. Indem ich bezüglich der Erwägungen, die mich zur Aufstellung vorstehender Hypothese führten, auf meine eben citirte Veröffentlichung verweise, hebe ich hier nur hervor, dass es wesentlich physiologische Gründe, Beobachtungen über den Assimilationsprocess etc. waren, auf die ich mich stützen zu können glaubte. Es war diese Beschränkung nur zu selbstverständlich. Lag doch die chemische Kenntniss des Chlorophylls noch so sehr in der Kindheit, dass sich von dieser Seite nirgends ein Gesichtspunkt auffinden liefs, der auf etwaige genetische Beziehungen des Chlorophylls zu den Kohlehydraten einen Schluss zu ziehen erlaubt hätte.

Die angedeutete Hypothese über die Bedeutung des Chlorophylls hat nun von einigen Seiten eine gewisse Beachtung gefunden, und

<sup>1</sup> SACHSSE, *Chemie u. Physiol. der Farbstoffe etc.* Leipzig 1877. S. 54.  
SACHSSE, Untersuchungen.

## 2. UNTERSUCHUNGEN UEBER DAS CHLOROPHYLL.

namentlich hat WIESNER<sup>1</sup> nicht nur ihre Berechtigung anerkannt, weil sie, wie er meint, manche Erscheinungen in ungezwungener Weise zu erklären im Stande sei, sondern auch versucht, diese Berechtigung durch eigene Versuche weiter zu prüfen. Zweck derselben war, festzustellen, ob sich eine directe Betheiligung der Kohlensäure bei der Entstehung des Chlorophylls nachweisen lasse. Das Resultat fasst WIESNER in folgende Sätze zusammen: „Aus den mitgetheilten Bestimmungen geht hervor, dass bei Helligkeiten, welche das Ergrünen, nicht aber die Sauerstoffausscheidung aus ergrünenden Pflanzentheilen ermöglichen, etiolirte Keimlinge im Dunklen mehr Kohlensäure ausscheiden als im Lichte während der Chlorophyllbildung. Aus der verminderten Menge der beim Ergrünen ausgeschiedenen Kohlensäure lässt sich nun freilich ein Schluss auf die Betheiligung dieses chemischen Individuums bei der Chlorophyllbildung nur unter der Voraussetzung ziehen, dass der die Keimlinge beherrschende Oxydationsprocess unabhängig vom Lichte ist, also unter sonst gleichen äusseren Bedingungen ein Keimling in einem bestimmten Entwicklungsstadium und bei einer ganz bestimmten Menge disponibler Reservestoffe gleich viel Kohlensäure entwickelt, ob er im Dunklen oder im Licht sich befindet. Diese Voraussetzung ist nun noch nicht bewiesen, und deshalb will ich aus meinen Versuchen nur mit Vorsicht auf die directe Betheiligung der Kohlensäure bei der Entstehung des Chlorophylls schliessen und dieselbe zunächst nur als wahrscheinlich hingestellt wissen. Es wäre ja denkbar, dass der Process der Oxydation, welcher einen im Dunklen befindlichen Keimling beherrscht, im Lichte insofern modificirt wird, als jene organischen Substanzen, welche im Finstern bis zu Kohlensäure oxydirt werden, im Lichte zur Bildung des Chlorophylls Verwendung finden.“

Diesen Einwürfen, die hier WIESNER selbst seinen Versuchsergebnissen macht, kann man noch mit Bezug auf die Hypothese hinzufügen, dass, wenn auch die Betheiligung der Kohlensäure bei der Chlorophyllbildung auf das unzweideutigste nachgewiesen wäre, daraus, streng genommen, immer noch nicht die weitere Umbildung des Chlorophylls in Stärke folgte. Es wäre ja denkbar, dass das Chlorophyll nach seiner Entstehung nunmehr unverändert bliebe, um

<sup>1</sup> WIESNER, *Die Entstehung des Chlorophylls in der Pflanze*. Wien 1877. S. 13, 99, 116.

im Sinne der herrschenden Hypothese seine Function, als Ferment gewissermaßen, der Kohlensäure gegenüber auszuüben.

So schätzbar in jeder Beziehung demnach die Versuche von WIESNER sind, so beweisen sie doch für den ersten Satz der Hypothese, dass das Chlorophyll die Muttersubstanz der Stärke sei, nichts oder wenig. Einer besseren experimentellen Begründung erfreut sich dagegen der zweite Satz, dass umgekehrt der Chlorophyllfarbstoff aus Kohlehydraten, speciell aus Stärke hervorgehe. HABERLANDT<sup>1</sup>, der die Entstehung der Chlorophyllkörner in den Keimblättern von *Phaseolus vulgaris* eingehend untersuchte, kam dabei zu Schlüssen, die in einem Satz zusammengefasst folgendermaßen lauten: „Die in einem echten Chlorophyllkorn vorkommende Stärke muss nicht immer, d. h. nicht in allen Altersstadien des Chlorophyllkorns daselbst erst gebildet, also autochthon sein;“ und weiter: „unter den anatomischen Gründen, welche für die Entstehung der Chlorophyllsubstanz aus Kohlehydraten sprechen, wird von SACHSSE auch die Entstehung der falschen Chlorophyllkörner erwähnt. Wir können jetzt noch weiter gehen und sagen, dass in gewissen Fällen auch die Entstehungsweise der echten Chlorophyllkörner sehr zu Gunsten jener Ansicht spricht.“

Mit diesen Beobachtungen von HABERLANDT übereinstimmend sind ferner diejenigen von MIKOSCH<sup>2</sup> über die Entstehung der Chlorophyllkörner. Nach diesem Forscher nehmen in jungen, mit Stärkekörnern gefüllten ergrünungsfähigen Organen (Cotylen, Primordialblätter, Vegetationsblätter etc.) die Stärkekörner an der Entstehung der Chlorophyllkörner direct Antheil; jedes Stärkekorn umgiebt sich mit einer anfangs schwach grünen Plasmahülle, innerhalb welcher ein allmähliges Auflösen der Stärkekörner erfolgt, gleichzeitig wird das Plasma intensiv grün gefärbt.

Nach diesen Erfahrungen lässt sich somit an nahen genetischen Beziehungen des Chlorophylls zu den Kohlehydraten gar nicht mehr zweifeln. Wie diese beschaffen sein möchten, darüber können der Natur der Sache nach jene eben kurz angeführten Beobachtungen nichts aussagen, und es ist daher die Aufgabe der Chemie, tiefer in den, wie mir scheint, nicht unwichtigen Gegenstand einzudringen. Einen Beitrag zur Lösung dieser Aufgabe zu liefern ist der Zweck

<sup>1</sup> *Botanische Zeitung*. 1877 S. 381.

<sup>2</sup> Ebendasselbst 1878 S. 516.

der folgenden Abhandlung. Freilich sind deren Resultate zunächst sehr geringfügige und berühren kaum das eben ausgesprochene Endziel meiner Untersuchungen, was mit Rücksicht der Schwierigkeit des Gebiets wohl kaum einer Entschuldigung bedarf. Es wird der Anstrengung noch mancher Jahre bedürfen, ehe hier Klarheit zu erreichen ist.

Die Aufgabe, der einmal gemachten Voraussetzung folgend, einem Zusammenhange zwischen Chlorophyll und Kohlehydraten auf chemischem Wege nachzugehen, erforderte, um einen festen Leitfaden zu erhalten, eine weitere Hypothese über die Art und Weise, wie der vorausgesetzte Uebergang von Chlorophyll in Stärke während der Assimilation erfolgen könne. Da mit Rücksicht auf den während des Assimilationsprocesses freiwerdenden Sauerstoff dieser Uebergang als ein Oxydationsprocess nicht zu denken war, so entschied ich mich, denselben umgekehrt als Reductionsprocess voraussetzend, die Wirkung von Reductionsmitteln gegen das möglichst gereinigte Chlorophyll zu versuchen. Als Reductionsmittel wandte ich Natrium an.

Zur Darstellung des Chlorophylls wurden bei den Arbeiten dieses Jahres theils Blätter von *Allium ursinum*, theils solche von *Primula elatior* verwandt. Von beiden Sorten wurden etwa je 60 Kilogramm verarbeitet. Zur Herstellung der grünen Farbstofflösung aus diesen Blättern wurde der übliche Weg eingeschlagen. Die Blätter wurden mit Wasser abgekocht, gut ausgepresst, dann mit 44 Liter Alkohol von 90° auf je 60 Kilogr. Blätter in der Siedehitze behandelt, wieder abgepresst und nun noch zweimal mit je 35 Liter sogen. leichten Benzin von 0,7 sp. Gew. ausgekocht und nach jeder Auskochung abgepresst. Die filtrirten Benzinlösungen liefs man zu der erst gewonnenen alkoholischen Lösung laufen, worauf sich sehr bald der bekannte Austausch vollzog, d. h. die ursprünglich ebenfalls grün gefärbte alkoholische Lösung wurde vergleichsweise gelb, indem sie den gelben Farbstoff vorzugsweise aufspeicherte, die ursprünglich schon grün gefärbte Benzinlösung färbte sich noch intensiver, indem sie auch den grössten Theil des grünen Farbstoffs aus der alkoholischen Lösung an sich zog. Dass hierdurch eine vollständige Trennung des grünen und des gelben Farbstoffs nicht erreicht werden kann, ist selbstverständlich und bekannt.

Nach mehrtägigem Stehen wurde die überstehende grüne Benzin-



lösung soweit möglich mit dem Heber abgezogen, der Rest mit Hülfe des Scheidetrichters von der alkoholischen Flüssigkeit sorgfältig getrennt. Die auf viele Flaschen vertheilte, vollständig klare Benzinlösung wurde mit Natriumstückchen beschickt.

Sobald man das Natrium in die Benzinlösung einträgt, beginnt eine sehr schwache Wasserstoffentwicklung, die offenbar eine Folge der Einwirkung des Natriums auf den Alkohol ist, den das Benzin aufgelöst enthält. Ueberlässt man nun das Ganze, vor Licht geschützt, der Ruhe, so bemerkt man sehr bald, je nach der Menge nach 8—14 Tagen, wie in den Gefäßen sich eine Trübung einstellt, die sich allmähig zu Boden setzt, während die darüber stehende Flüssigkeit gleichzeitig rein goldgelb wird. Der Versuch ist beendet, sobald die Flüssigkeit nach dem Filtriren bei spectroscopischer Untersuchung auch sehr dicker Schichten keine Spur des für das Chlorophyll so charakteristischen Bandes zwischen den Linien B und C erkennen lässt.

Es ist hier der Ort noch eines Kunstgriffs zu gedenken, den man bei dieser Reaction, wenn nöthig, mit Erfolg anwenden kann. Es ist mir nämlich, besonders bei Verarbeitung sehr großer Mengen, hier und da vorgekommen, dass der Niederschlag sich äußerst fein vertheilt ausschied, so dass er sich weder zu Boden setzte, noch auch durch das Filter zurückhalten liess. In diesem Falle besitzt man, wie ich durch einen Zufall fand, in der Kohlensäure ein Mittel, dem Uebelstande abzuhelpen. Leitet man in solche Flüssigkeit einen kräftigen Strom dieses Gases ein, so bemerkt man bald, wie der Niederschlag sich zusammenballt, sich zu Boden setzt, und die Flüssigkeit somit sich klärt. Ueber die Art, wie die Kohlensäure in diesem Falle wirkt, bin ich indess nicht im Stande einen Aufschluss zu geben.

Man trennt nun den grünen Farbstoff durch Filtriren von der goldgelben Flüssigkeit, wäscht ihn mehrfach mit Benzin aus und trocknet ihn auf dem Wasserbade. Er stellt nach dem Trocknen eine fast schwarze pulverisirbare Masse dar, die sich mit Leichtigkeit mit dunkelgrüner Farbe in Wasser und auch in Alkohol auflöst. Versetzt man die wässrige Lösung mit so viel Salzsäure, dass sie eine schwach saure Reaction annimmt, so entsteht sofort ein dunkelbraungelber Niederschlag, von dem beim Filtriren eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit abläuft. Auch durch Metallsalze wird die Lösung gefällt. Kupfer- und Bleisalze geben sofort einen voluminösen

dunkelgrünen Niederschlag, der sich gut filtriren und auswaschen lässt und auf dem Wasserbade zu einer festen grünen Masse eintrocknet. Die Fällung ist so vollständig, dass in dem Filtrat des Niederschlags keine Spur des grünen Körpers mehr vorhanden ist, wie durch Untersuchung der optischen Eigenschaften des Filtrates nachgewiesen werden kann. Kalk- und Barytsalze fallen ebenfalls, doch scheinen hier die Niederschläge im Ueberschuss des Fällungsmittels etwas löslich zu sein; wenigstens sind die Filtrate immer deutlich grün gefärbt.

Die oben erwähnte schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die entsteht, wenn man die grüne Lösung der Natriumverbindung mit Salzsäure zersetzt, ebenso aber auch das Filtrat, welches von den Metallsalzniederschlägen abläuft, enthält nun eine Substanz, welche in einer Beziehung die Eigenschaften eines Glycosides besitzt. Macht man die Flüssigkeit sofort nach dem Filtriren alkalisch und versetzt sie mit dem FEHLING'schen Reagens, so erhält man beim Erhitzen keine Ausscheidung von Kupferoxydul; setzt man aber vorher zu der schwach sauren Lösung noch etwas Salzsäure und kocht einige Minuten, so hat man nun eine Flüssigkeit, die erstens alkalisch gemacht und mit FEHLING'scher Lösung erhitzt einen reichlichen Niederschlag von Kupferoxydul abscheidet, die zweitens alkalisch gemacht und nach der BRAUN'schen Methode mit etwas Pikrinsäure versetzt beim Erhitzen den Eintritt der rothbraunen Pikraminsäurefärbung zeigt, und die drittens nach dem MULDER'schen Verfahren behandelt die Reduction von Indigblau zu Indigweiß bewirkt.

Eingedenk des Umstandes, dass wohl in jedem Chlorophyllauszug, den man durch Ausziehen ganzer Pflanzenorgane bereitet und einzig bereiten kann, Stoffe vorkommen können, welche sich in der geschilderten Weise verhalten werden, legte ich mir die Frage vor, ob man es hier mit einer für die vorliegende Frage nicht weiter interessanten Verunreinigung, oder mit einer Substanz, zu thun habe, die als wesentliches Product der Einwirkung des Natriums auf das Chlorophyll anzusehen sei. Die Frage ist kaum mit aller Sicherheit zu entscheiden, indess ergaben einige Vorversuche so auffallende Thatsachen, dass eine Berücksichtigung der fraglichen Substanz nicht von der Hand zu weisen war. Wäre nämlich der Stoff einfach ein in die Benzinlösung mit übergegangenes Glycosid, das bei der Behandlung dieser mit Natrium mit niedergerissen wurde und so in den

grünen Chlorophyllniederschlag gelangte, so müsste man die Zuckerreaction auch einfach mit der Benzinlösung ohne vorhergehende Einwirkung des Natriums erhalten können. Ich habe daher in vielen Fällen mit Pflanzen der verschiedensten Arten den folgenden Versuch angestellt: Die wie oben bereitete Benzinlösung wurde in zwei gleiche Theile getheilt, der eine derselben wurde, wie beschrieben, mit Hülfe von Natrium gefällt, der andere eingedampft, und der Rückstand ohne Weiteres mit verdünnter Salzsäure gekocht. Diese gewöhnlich grün gefärbte Lösung gab indess mit FEHLING'scher Lösung keine Reaction, während der aus dem anderen Theile erhaltene grüne Niederschlag nach passender Vorbereitung eine unzweideutige Ausscheidung von Kupferoxydul erkennen liefs. Dieser Versuch, vielfältig und immer mit demselben Erfolge wiederholt, lässt wenigstens das erkennen, dass die Natriumreaction zur Bildung jener glycosidähnlichen Substanz nothwendig ist. Freilich ist damit noch nicht bewiesen, wie ausdrücklich hervorgehoben sein mag, dass nun gerade das Chlorophyll die Muttersubstanz des fraglichen Stoffs sein müsse, indess halte ich die angeführten Thatsachen immerhin für interessant genug, um eine nähere Untersuchung gerechtfertigt erscheinen zu lassen.

Meine Untersuchung zerfällt daher in drei Hauptabschnitte, nämlich erstens die Untersuchung des grünen Farbstoffs, welcher durch Natrium aus der Benzinlösung des Roh-Chlorophylls gefällt wird, zweitens die Untersuchung des gelben Farbstoffs, welcher hierbei in Benzin gelöst bleibt, drittens die Untersuchung der eben erwähnten glycosidähnlichen Substanz.

#### 1. ANALYTISCHE UNTERSUCHUNG DES GRUENEN FARBSTOFFS.

##### a) Aus *Primula*-Blättern.

Die Gesamtmasse des grünen Natriumniederschlags wurde in Wasser gelöst und in dieser Lösung mit schwefelsaurem Kupferoxyd in möglichst geringem Ueberschuss gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde mit destillirtem Wasser bis zum Verschwinden der Kupferreaction ausgewaschen und dann auf dem Wasserbade getrocknet. Die getrocknete und fein geriebene Masse wurde dann in absolutem Alkohol suspendirt, und ein Strom reinen Schwefelwasserstoffs eingeleitet. Hierbei bildet sich Schwefelkupfer, während der Alkohol den Farbstoff aufnimmt. Die von dem Schwefelkupfer abfil-

trirte dunkelgrüne, fast undurchsichtige Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Trockene eingedampft, wobei sie eine intensiv dunkelgrün gefärbte, schmierige Masse zurückliefs.

Diese Substanz konnte als reines Präparat noch nicht angesehen werden und vor Allem war, wozu schon die Betrachtung der äufseren Eigenschaften führen musste, eine Verunreinigung durch Fettsäuren zu befürchten. Enthielt die ursprüngliche Benzinlösung Fette, so mussten diese wenigstens theilweise als Seifen in den Natriumniederschlag, weiter als fettsaure Kupfersalze in den Kupferniederschlag und endlich als Fettsäuren in die alkoholische Flüssigkeit übergehen. Um den grünen Farbstoff von denselben zu befreien, wandte ich Benzin an. Es zeigte sich nämlich glücklicherweise, dass der Farbstoff gegen das Benzin ein im Vergleich mit den fettigen Substanzen geringeres Lösungsvermögen besafs. Ich zog daher den schmierigen Rückstand anfangs wiederholt mit kaltem Benzin von 0,7 sp. Gew. aus, wobei er schliesslich seine fettige Beschaffenheit verlor und zu einer festen, zerreiblichen, intensiv grün gefärbten Masse erstarrte. Leider sind allerdings die Verluste, die man gleichzeitig an Substanz erleidet, sehr bedeutend, indess das Ziel wird endlich erreicht.

Die von Fett befreite Substanz wurde schliesslich längere Zeit auf dem Wasserbade, dann durch Stehen über Schwefelsäure getrocknet und analysirt. Bei den Elementaranalysen wurde chromsaures Blei verwandt mit vorgelegtem Kupferblech im Sauerstoffstrom, die Stickstoffbestimmungen wurden theils nach der VARRENTRAPP-WILL'schen theils nach der Methode von DUMAS ausgeführt. Die Analyse der trocknen Substanz lieferte folgende Zahlen:

I	Angewandt	0,3128 Gr.	Substanz,
	Gefunden	0,2170 „	H <sup>2</sup> O; 0,7058 Gr. CO <sup>2</sup> ; 0,0178 Gr. Asche.
II	Angewandt	0,3165 „	Substanz,
	Gefunden	0,2198 „	H <sup>2</sup> O; 0,7120 Gr. CO <sup>2</sup> ; 0,0185 Gr. Asche.
III	Angewandt	0,5725 „	Substanz,
	Gefunden	0,2420 „	(H <sup>+</sup> NCl) <sup>2</sup> PtCl <sup>4</sup> und hieraus 0,1065 Gr. Pt.
IV	Angewandt	0,5230 „	Substanz,
	Gefunden	12,6 CC N	bei 761 MM Barometerst. u. 14° C.
Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende procentische Werthe:			

	I	II	III	IV	Aschefreies Mittel
C	61,54	61,39	—	—	65,16
H	7,70	7,71	—	—	8,16
N	—	—	2,64	2,83	2,90
Asche	5,67	5,84	—	—	—

Um den Beweis zu führen, dass die Substanz hiernach keine durch Benzin entfernbaren Verunreinigungen mehr enthalte, kochte ich die ganze Masse der Substanz nunmehr geradezu mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Benzin aus und analysirte den Rückstand, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

Angewandt 0,3492 Gr. Substanz,  
Gefunden 0,2245 „  $H^2O$ ; 0,7565 Gr.  $CO^2$ ; 0,0244 Gr. Asche,  
oder in Procente umgerechnet:

		Aschefrei
C	59,08	63,51
H	7,13	7,66
Asche	6,98	—

Der Vergleich dieser Zahlen mit den vorhergehenden ergibt, dass durch das Auskochen mit Benzin noch eine kohlenstoff- und wasserstoffreichere Substanz ausgezogen worden ist. Es machte sich daher eine nochmalige Wiederholung derselben Operation nothwendig. Die nach dieser zurückbleibende Substanz ergab nunmehr:

Angewandt 0,3312 Gr. Substanz,  
Gefunden 0,2115 „  $H^2O$ ; 0,7175 Gr.  $CO^2$ ; 0,0232 Gr. Asche,  
oder procentisch:

		Aschefrei
C	59,08	63,52
H	7,09	7,62
Asche	7,00	—

In der Uebereinstimmung dieser Zahlen mit denen der früheren Analyse liegt der Beweis, dass die Substanz nunmehr keine durch Auskochen mit Benzin weiter entfernbare Verunreinigung enthielt.

Wie aus den mitgetheilten Zahlen ersichtlich ist, enthält der Farbstoff indess eine andere Verunreinigung in ziemlich bedenklichem Grade, nämlich Aschenbestandtheile, unter denen die qualitative Analyse Kupfer als ganz vorwaltenden Bestandtheil nachwies. In der Hoffnung diesen Aschengehalt beseitigen zu können, wurde die Substanz in reinem Aether aufgelöst. Sie löste sich langsam und so, dass ein sehr bedeutender Rückstand blieb, darin auf. Die ätherische Lösung wurde abfiltrirt, abdestillirt und eingedampft, der Rückstand, auf dem Wasserbade und über Schwefelsäure getrocknet, wurde analysirt:

I Angewandt 0,3520 Gr. Substanz,  
Gefunden 0,2232 „  $H^2O$ ; 0,7860 Gr.  $CO^2$ .

II Angewandt	0,3725	Gr. Substanz,				
Gefunden	0,2385	„ H <sup>2</sup> O; 0,8325 Gr. CO <sup>2</sup> .				
III Angewandt	0,3390	„ Substanz,				
Gefunden	0,2173	„ H <sup>2</sup> O; 0,7558 Gr. CO <sup>2</sup> .				
IV Angewandt	0,3155	„ Substanz,				
Gefunden	0,0230	„ Asche.				
V Angewandt	0,5510	„ Substanz,				
Gefunden	0,2420	„ (H <sup>4</sup> NCl) <sup>3</sup> PtCl <sup>4</sup> , hieraus 0,1069 Gr. Pt.				
Aus diesen Zahlen berechnen sich folgende procentische Werthe:						
	I	II	III	IV	V	Aschefreies Mittel
C	60,91	60,94	60,80	—	—	65,67
H	7,04	7,11	7,11	—	—	7,64
N	—	—	—	—	2,74	2,95
Asche	—	—	—	7,29	—	—

Es zeigt sich also, dass der Aschengehalt sich auch auf diesem Wege nicht beseitigen, nicht einmal hat herabdrücken lassen.

Der eben erwähnte bedeutende Rückstand, der sich in Aether nicht gelöst hatte, wurde nunmehr zu einem zweiten Versuche, auf anderem Wege den Aschengehalt zu entfernen, benutzt. Er wurde in Wasser suspendirt und vorsichtig eine höchst geringe Menge Kali zugesetzt, bis sich der Niederschlag zum großen Theil, aber nicht vollständig, gelöst hatte. Die entstandene schön grüne Lösung wurde filtrirt und mit Salzsäure tropfenweise so lange versetzt, bis eben eine schwach saure Reaction wahrnehmbar wurde. Hierdurch entsteht sofort ein flockiger, prachtvoll grüner Niederschlag, der sich durch Decantiren bis zum vollständigen Verschwinden der Silberreaction auswaschen lässt, und dann auf dem Wasserbade, schliesslich über Schwefelsäure getrocknet, eine dunkelgrüne, zerreibliche Masse darstellt.

Diese Substanz wurde zur Entfernung vielleicht noch vorhandener Fettsäuren noch mehrere Male mit leichtem Benzin ausgekocht, ausgepresst, getrocknet und schliesslich in reinem absoluten Alkohol wiederum mit der Vorsicht gelöst, dass nicht die Gesamtmenge in Lösung ging. Freilich war durch diese wiederholten Operationen die Menge der Substanz so reducirt worden, dass sie nur eben noch zur Ausführung der beiden nachstehenden Bestimmungen ausreichend war.

I Angewandt	0,3245	Gr. Substanz,
Gefunden	0,2163	„ H <sup>2</sup> O; 0,7567 Gr. CO <sup>2</sup> ; 0,0167 Gr. Asche.
II Angewandt	0,2980	„ Substanz,
Gefunden	0,1830	„ (H <sup>4</sup> NCl) <sup>3</sup> PtCl <sup>4</sup> , hieraus 0,0805 Gr. Pt.

Diese Zahlen geben aber procentisch:

	I	II	Aschefreies Mittel
C	63,65	—	67,09
H	7,39	—	7,79
N	—	3,82	4,02
Asche	5,14	—	—

Der Aschegehalt ist also auch durch das Auflösen in Kaliwasser und Fällen mit Salzsäure nicht entfernt, sondern nur um ein Geringes herabgedrückt worden. Die Hauptmasse der Asche bestand auch in diesem Falle wiederum aus Kupferoxyd.

Die auffallende Abweichung in der Zusammensetzung dieser Substanz im Vergleich mit den früher analysirten Präparaten forderte zu einer Wiederholung der Analysen heraus. Bei der Erschöpfung meiner Präparate bot sich indess nur noch folgender Weg, die Behandlung mit Kali und Salzsäure zu wiederholen: Der bei der Zersetzung des ursprünglichen Kupferniederschlags mittels Schwefelwasserstoff in alkoholischer Flüssigkeit bleibende Rückstand (vgl. S. 7), der wesentlich aus Schwefelkupfer bestand, trat, wie sich zeigte, an ganz verdünntes Kaliwasser noch eine beträchtliche Menge grünen Farbstoff ab. Ich zog daher die Gesamtmasse in der Kälte mit sehr verdünntem Kaliwasser aus, fällte nach dem Filtriren wiederum mit verdünnter Salzsäure, wusch durch Decantiren mit Wasser aus und trocknete auf dem Wasserbade. Diese Substanz wurde nach dem Zerreiben sehr sorgfältig mit Benzin ausgekocht, wobei natürlich wiederum bedauernswerthe Verluste eintraten, dann ausgepresst, getrocknet und nochmals in absolutem Alkohol mit der Vorsicht gelöst, dass nicht die Gesamtmenge in Lösung ging. Die von dem Unge lösten abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand auf dem Wasserbade getrocknet und analysirt. Die hierbei erhaltenen Zahlen waren noch auffallender.

I Angewandt 0,3272 Gr. Substanz,

Gefunden 0,1955 „  $H^2O$ ; 0,7382 Gr.  $CO^2$ ; 0,0235 Gr. Asche.

II Angewandt 0,3480 „ Substanz,

Gefunden 0,2088 „  $H^2O$ ; 0,7855 Gr.  $CO^2$ .

III Angewandt 0,2783 „ Substanz,

Gefunden 0,2090 „  $(H^4NCl)^2PtCl^4$ , hieraus 0,0925 Gr. Pt.

Hieraus folgt:

	I	II	III	Aschefreies Mittel
C	61,52	61,55	—	66,30
H	6,63	6,66	—	7,15
N	—	—	5,07	5,46
Asche	7,18	—	—	—

b) Aus *Allium*-Blättern.

Der aus der wässrigen Lösung des Natriumniederschlags erhaltene Kupferniederschlag wurde ebenfalls nach Auswaschen und Trocknen in Alkohol suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vollständig klar filtrirte Lösung hinterließ beim Eindampfen wiederum eine schmierige, fettige Masse, die erst mit kaltem Benzin ausgezogen, bis sie fest, dann in fein zerriebenem Zustand mehrfach mit Benzin ausgekocht wurde. Das endlich erhaltene, schön dunkelgrün gefärbte, fein pulverisirte Präparat enthielt indess leider 15 pCt. Aschenbestandtheile.

Angewandt 0,4008 Gr. Substanz, gefunden 0,0603 Gr. Asche.

Zur Befreiung von diesem Aschengehalte wurde die ganze Masse mit siedendem absoluten Alkohol behandelt, aber erst nach vollständigem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wurde, mit seinem vierfachen Volumen Aether versetzt, längere Zeit der Ruhe überlassen, wobei sich abermals ein Theil der Substanz als Bodensatz ausschied. Das Filtrat von diesem wurde eingedampft, und der trockene Verdampfungsrückstand nochmals in absolutem Aether absichtlich nicht vollständig gelöst. In dem Verdampfungsrückstande des Filtrates wurde wiederum eine Aschenbestimmung vorgenommen, die 22,4 pCt. ergab, also ganz auffallender Weise noch mehr als in der ursprünglichen, dem beschriebenen Reinigungsprocess nicht unterworfenen Substanz gewesen war.

Angewandt 0,3570 Gr. Substanz, Gefunden 0,080 Gr. Asche.

Es war also eine Befreiung von den Aschenbestandtheilen auf diesem Wege eine Unmöglichkeit. Ein möglichst aschefreies Präparat, allerdings unter den schlimmsten Verlusten, erhielt ich endlich dadurch, dass ich die ganze Masse des Präparates mit 22,4 pCt. Asche mit sehr geringen Mengen von absolutem Aether kalt behandelte, die Lösung filtrirte und eindampfte. Der hierbei bleibende sehr bedeutende Rückstand wurde einstweilen bei Seite gestellt.

Der nach dem Verdampfen bleibende Rückstand, auf dem Wasserbade getrocknet, ergab nun bei der Analyse folgende Zahlen:

I Angewandt 0,3440 Gr. Substanz,  
Gefunden 0,2020 „  $H^2O$ ; 0,7750 Gr.  $CO^2$ ; 0,0230 Gr. Asche.

II Angewandt 0,3995 „ Substanz,  
Gefunden 0,2360 „  $H^2O$ ; 0,8992 Gr.  $CO^2$ .



III Angewandt 0,3625 Gr. Substanz,  
 Gefunden 0,2117 „ H<sup>2</sup>O; 0,8163 Gr. CO<sup>2</sup>; 0,0225 Gr. Asche.  
 IV Angewandt 0,4800 „ Substanz,  
 Gefunden 0,1705 „ Pt.

Hieraus berechnen sich folgende procentische Werthe:

	I	II	III	IV	Aschefreies Mittel
C	61,45	61,37	61,40	—	65,62
H	6,51	6,56	6,48	—	6,96
N	—	—	—	5,00	5,34
Asche	6,68	—	6,21	—	—

Der eben erwähnte, von kaltem Aether nicht gelöste Rückstand wurde wiederum in Kaliwasser gelöst und aus dieser Lösung durch ganz schwaches Uebersättigen mit Salzsäure gefällt, ausgewaschen, getrocknet, pulverisirt, sehr gut mit Benzin ausgekocht, wiederum getrocknet und mit geringen Mengen Aether kalt ausgezogen. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestilliren dieses Aethers blieb, wurde abermals analysirt.

I Angewandt 0,3165 Gr. Substanz,  
 Gefunden 0,2160 „ H<sup>2</sup>O; 0,7545 Gr. CO<sup>2</sup>; 0,0125 Gr. Asche.  
 II Angewandt 0,3310 „ Substanz,  
 Gefunden 0,2235 „ H<sup>2</sup>O; 0,7882 Gr. CO<sup>2</sup>.  
 III Angewandt 0,3910 „ Substanz,  
 Gefunden 12,6 CC N bei 750 MM Barometerst. u. 16° C.

Diese Zahlen in Procenten ausgedrückt geben:

	I	II	III	Aschefreies Mittel
C	65,02	64,96	—	67,66
H	7,58	7,49	—	7,84
N	—	—	3,71	3,86
Asche	3,95	—	—	—

Endlich wurde wie bei dem Primel-Chlorophyll ein drittes Präparat noch dadurch erhalten, dass der Schwefelwasserstoffniederschlag mit Kaliwasser ausgezogen, die Lösung filtrirt und mit einem ganz geringen Ueberschuss von Salzsäure gefällt wurde. Der Niederschlag wurde wiederum durch Decantation mit Wasser ausgewaschen, schliesslich getrocknet und mit Benzin ausgekocht. Die ausgekochte Masse wurde endlich abermals in Aether gelöst, vom Rückstand abfiltrirt, das Filtrat eingedunstet und getrocknet. Bei den Analysen dieses Präparates wurden folgende Werthe erhalten:

I Angewandt 0,3765 Gr. Substanz,  
 Gefunden 0,3068 „ H<sup>2</sup>O; 0,9555 Gr. CO<sup>2</sup>; 0,0145 Gr. Asche.

II	Angewandt	0,3447	Gr. Substanz,
	Gefunden	0,2885	„ H <sup>2</sup> O; 0,8750 Gr. CO <sup>2</sup> ; 0,0130 Gr. Asche.
III	Angewandt	0,3540	„ Substanz,
	Gefunden	0,2937	„ H <sup>2</sup> O; 0,8990 Gr. CO <sup>2</sup> ; 0,0130 Gr. Asche.
IV	Angewandt	0,3822	„ Substanz,
	Gefunden	0,3213	„ H <sup>2</sup> O; 0,9725 Gr. CO <sup>2</sup> ; 0,0140 Gr. Asche.
V	Angewandt	0,4422	„ Substanz,
	Gefunden	0,2000	„ (H <sup>4</sup> NCl) <sup>2</sup> PtCl <sup>4</sup> , hieraus 0,0885 Gr. Pt.
VI	Angewandt	0,4405	„ Substanz,
	Gefunden	11,6	CC N bei 744 MM Barometer u. 14° C.

Das ist procentisch:

	I	II	III	IV	V	VI	Aschefreies Mittel
C	69,21	69,22	69,26	69,31	—	—	71,94
H	9,05	9,28	9,21	9,34	—	—	9,57
N	—	—	—	—	2,83	3,02	3,03
Asche	3,85	3,77	3,67	3,66	—	—	—

Ehe ich zu einer Discussion der in diesem Abschnitt gegebenen Zahlen schreite, wird es besser sein, vorher die gelben Farbstoffe kennen zu lernen. Ich wende mich daher nunmehr zu diesen.

## 2. ANALYTISCHE UNTERSUCHUNG DES GELBEN FARBSTOFFS.

### a) Aus Primula-Blättern.

Die orangegelbe Flüssigkeit, welche man nach dem Abfiltriren des grünen Natriumniederschlags erhält, wird zunächst auf ein kleines Volumen abdestillirt. Hierbei trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung gelber Flocken, die abfiltrirt und auf dem Wasserbade getrocknet werden. Sie schmelzen hierbei zu einer rothbraunen Masse zusammen, die beim Erkalten wieder erstarrt.

Das Filtrat von dieser Abscheidung wird auf dem Wasserbade noch weiter eingedampft, wobei sich nach einiger Zeit abermals eine der vorigen ähnliche Abscheidung einstellt, die mit dieser vereinigt wird. Das Filtrat, welches nunmehr übrig bleibt, möge mit  $\alpha$  bezeichnet sein.

Zur weiteren Reinigung werden die vereinigten Substanzen, nachdem sie auf dem Wasserbade getrocknet sind, in heißem absoluten Alkohol gelöst und durch den Warmwassertrichter filtrirt. Beim Erkalten des Filtrates scheidet sich eine Substanz in sehr geringen Mengen ab, die filtrirt, zwischen Fließpapier ausgepresst und auf dem Wasserbade getrocknet wird. Sie soll als Substanz  $\alpha$  bezeichnet sein.

Das Filtrat von Substanz *a* giebt eingedampft eine halb schmierige, dunkelrothe Masse, die sich in Benzin von 0,7 spec. Gew. so schwierig löst, dass sie mit dieser Flüssigkeit wiederholt ausgekocht werden kann, ohne allzu große Verluste zu erleiden. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure in der Kälte wird die mit Benzin behandelte Substanz allmählig spröde, so dass sie sich zu einem feinen orangerothern Pulver zerreiben lässt. Dieser Körper werde mit *b* bezeichnet.

Behufs Analyse wurde die Substanz erst längere Zeit auf dem Wasserbade getrocknet, wobei sie schmolz, dann nach dem Erkalten pulverisirt und über Schwefelsäure gestellt. Die Substanz ist stickstofffrei. Eine zur vorläufigen Orientirung angestellte Analyse ergab:

Angewandt 0,3547 Gr. Substanz,  
Gefunden 0,2520 „ H<sup>2</sup>O; 0,8497 Gr. CO<sup>2</sup>,

woraus sich berechnen:

C 65,32  
H 7,89

Weitere Versuche ließen indess Argwohn an der Gleichförmigkeit der Substanz entstehen. Es zeigte sich nämlich, dass ihre alkoholische Lösung mit großen Mengen Aether versetzt nicht klar blieb, sondern einen flockigen Niederschlag absetzte, und hierdurch war die Vermuthung begründet, dass das Präparat von eben mitgetheilte Zusammensetzung sich in eine in Aether schwer- und leichtlösliche Substanz werde scheiden lassen.

Zur Ausführung dieser Scheidung wurde die Gesamtmasse der Substanz *b* in absolutem Alkohol gelöst, und die Lösung mit ihrem fünffachen Volumen Aether versetzt. Das Filtrat von dem hierdurch entstehenden Niederschlag wurde eingedampft und auf dem Wasserbade dann über Schwefelsäure getrocknet. Die erhaltene Masse war ebenfalls ein orangerother, äußerlich von dem ursprünglichen Präparat *b* nicht zu unterscheidendes Pulver. Bei den Analysen stellte sich ein kleiner Aschengehalt heraus. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

I Angewandt 0,3441 Gr. Substanz,  
Gefunden 0,2459 „ H<sup>2</sup>O; 0,8240 Gr. CO<sup>2</sup>.  
II Angewandt 0,3530 „ Substanz,  
Gefunden 0,8440 „ CO<sup>2</sup>.  
III Angewandt 0,3845 „ Substanz,  
Gefunden 0,2780 „ H<sup>2</sup>O; 0,9192 Gr. CO<sup>2</sup>.

IV Angewandt 0,3635 Gr. Substanz,  
 Gefunden 0,2647 „  $H^2O$ ; 0,8732 Gr.  $CO^2$ .  
 V Angewandt 0,3203 „ Substanz,  
 Gefunden 0,0028 „ Asche.

In Procenten ausgedrückt erhält man hieraus folgende Zahlen:

	I	II	III	IV	V	Aschefreies Mittel
C	65,30	65,21	65,20	65,50	—	65,86
H	7,93	—	8,03	8,08	—	8,00
Asche	—	—	—	—	0,87	—

Auch diese Substanz war indess noch nicht ganz homogen, selbst abgesehen von dem geringen Aschengehalte. Sie wurde daher nochmals sofort mit Aether behandelt, in dem sie sich, aber mit Zurücklassung eines allerdings nicht sehr bedeutenden Rückstandes, löste. Das Filtrat von diesem wurde eingedampft, der Verdampfungsrückstand abermals mit zur vollständigen Lösung ungenügenden Mengen Aether gekocht. Durch mehrmalige Wiederholung derselben Operation wurde endlich eine in Aether leicht lösliche und eine in Aether verhältnissmässig schwer lösliche Substanz erhalten. Letztere wurde mehrmals mit Aether ausgekocht, das hierbei in Lösung Gehende indess nicht mit der in Aether leicht löslichen Substanz vereinigt. Es ist somit die Substanz *b* in zwei verschiedene Stoffe zerlegt worden. Der eine in Aether leicht lösliche stellt eine feurig orangerothe, in der Kälte zu einem feinen Pulver zerreibbare Masse dar, der zweite in Aether schwer lösliche ist ein Pulver von mehr mattbrauner Farbe.

Analysen der letzteren (schwer löslichen) Substanz ergaben:

I Angewandt 0,3337 Gr. Substanz,  
 Gefunden 0,2295 „  $H^2O$ ; 0,7872 Gr.  $CO^2$ .  
 II Angewandt 0,3337 „ Substanz,  
 Gefunden 0,2352 „  $H^2O$ ; 0,7876 Gr.  $CO^2$ .  
 III Angewandt 0,3520 „ Substanz,  
 Gefunden 0,2457 „  $H^2O$ ; 0,8325 Gr.  $CO^2$ .  
 IV Angewandt 0,2125 „ Substanz,  
 Gefunden 0,0047 „ Asche.

Hieraus berechnen sich:

	I	II	III	IV	Aschefreies Mittel
C	64,34	64,52	64,49	—	65,88
H	7,64	7,82	7,75	—	7,91
Asche	—	—	—	2,20	—

Bei den Analysen der in Aether leicht löslichen Substanz wurde erhalten:

I	Angewandt	0,3190	Gr. Substanz,
	Gefunden	0,2395	„ H <sup>2</sup> O; 0,7728 Gr. CO <sup>2</sup> .
II	Angewandt	0,3405	„ Substanz,
	Gefunden	0,2552	„ H <sup>2</sup> O; 0,8265 Gr. CO <sup>2</sup> .
III	Angewandt	0,3363	„ Substanz,
	Gefunden	0,2520	„ H <sup>2</sup> O; 0,8148 Gr. CO <sup>2</sup> .
IV	Angewandt	0,3635	„ Substanz,
	Gefunden	0,2777	„ H <sup>2</sup> O; 0,8789 Gr. CO <sup>2</sup> .
V	Angewandt	0,3190	„ Substanz,
	Gefunden	0,0010	„ Asche.

Hieraus gehen folgende procentische Werthe hervor:

	I	II	III	IV	V	Aschefreies Mittel
C	66,08	66,20	66,07	65,91	—	66,24
H	8,34	8,31	8,32	8,47	—	8,40
Asche	—	—	—	—	0,31	—

Es wurde oben (S. 14) einer Substanz  $\alpha$  gedacht, welche sich von der Substanz  $b$  durch ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol unterschied. Dieselbe wurde zur möglichsten Trennung von  $b$  noch mit etwas Alkohol gewaschen, an weitere Reinigung konnte indess nicht gedacht werden, da das Gewicht des ganzen Productes schliesslich nur einige Decigramme ausmachte. Die Substanz wurde auf dem Wasserbade getrocknet, wobei sie zu einer fast rothschwarzen Masse erweichte. In der Kälte war sie wiederum spröde und pulverisirbar.

Die Analysen lehrten folgendes:

I	Angewandt	0,3590	Gr. Substanz,
	Gefunden	0,3085	„ H <sup>2</sup> O; 0,8988 Gr. CO <sup>2</sup> ; 0,0128 Gr. Asche.
II	Angewandt	0,2490	„ Substanz,
	Gefunden	0,2120	„ H <sup>2</sup> O; 0,6272 Gr. CO <sup>2</sup> ; 0,0082 Gr. Asche.

Es ergibt dies procentisch:

	I	II	Aschefreies Mittel
C	68,27	68,67	70,90
H	9,50	9,44	9,80
Asche	3,56	3,30	—

Ich gehe nun über zur Untersuchung des Filtrates  $\alpha$  (S. 14). Dasselbe gesteht beim Eindampfen und Abkühlen zu einer butterweichen Masse, die sich durch Behandlung mit Benzin in mehrere Substanzen zerlegen lässt. Erwärmt man sie nämlich mit diesem Lösungsmittel, so bleibt ein rothbrauner Syrup ungelöst, der durch Abgießen der Lösung von dieser geschieden wird. Diese Lösung heisse Filtrat  $\beta$ .

Der rothbraune Syrup ist in Benzin so schwer löslich, dass er wiederholt mit diesem Agens auf dem Wasserbade ohne allzu empfindliche Verluste ausgekocht werden kann. Nach dieser Operation wird die Substanz in Aether gelöst, wobei ein geringer unlöslicher Rückstand bleibt; das Filtrat von diesem wird eingedampft und ergiebt zunächst eine rothbraune, schmierige Masse. Man trocknet dieselbe anhaltend auf dem Wasserbade und lässt sie längere Zeit über Schwefelsäure stehen. Hierbei wird die Substanz endlich nach längerer Zeit und bei Winterkälte fest und ziemlich spröde, so dass sie sich zu einem orangerothern Pulver zerreiben lässt. Dasselbe ist in Bezug auf Farbe dem früher erwähnten Product mit 66,24 pCt. Kohlenstoff außerordentlich ähnlich, unterscheidet sich aber sofort von diesem durch die viel gröfsere Neigung, bei geringen Temperaturerhöhungen wieder zusammenzubacken und schmierig zu werden. Auch die Analysen zeigten eine wesentliche Differenz in der Zusammensetzung:

I	Angewandt	0,3215	Gr. Substanz,
	Gefunden	0,2510	„ H <sup>2</sup> O; 0,7847 Gr. CO <sup>2</sup> ; 0,0015 Gr. Asche.
II	Angewandt	0,3345	„ Substanz,
	Gefunden	0,2630	„ H <sup>2</sup> O; 0,8195 Gr. CO <sup>2</sup> ; 0,0012 Gr. Asche.
III	Angewandt	0,3320	„ Substanz,
	Gefunden	0,2645	„ H <sup>2</sup> O; 0,8160 Gr. CO <sup>2</sup> .
IV	Angewandt	0,3843	„ Substanz,
	Gefunden	0,2995	„ H <sup>2</sup> O; 0,9375 Gr. CO <sup>2</sup> .

Hieraus berechnen sich:

	I	II	III	IV	Aschefreies Mittel
C	66,56	66,82	67,00	66,77	67,04
H	8,71	8,73	8,85	8,66	8,77
Asche	0,37	0,36	—	—	—

Das Filtrat  $\beta$  (S. 17) liefert beim Eindampfen einen schmierigen Rückstand, der sich durch Behandlung mit geringen Mengen Benzin in der Kälte in einen ungelöst bleibenden Körper und einen gelöst werdenden zerlegen lässt. Ersterer wird bei fortgesetzter vorsichtiger Behandlung mit Benzin allmählig fest. Er schmilzt auf dem Wasserbade vollständig zu einer rothgelben Masse, die beim Abkühlen zu einer schwefelgelben, pulverisirbaren Substanz erstarrt. Da dieselbe in heissem Benzin so leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich ist, so lässt sie sich aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiren, wodurch freilich die ohnehin nicht bedeutende Menge noch mehr vermindert wird. Der zweite in Benzin leicht lösliche Körper aus

Filtrat  $\beta$  bleibt nach dem Verdampfen in ebenfalls nur geringer Menge als Syrup zurück, aus dem durch kein Mittel weiter eine feste Substanz zu gewinnen war.

Zur Reinigung des in Benzin schwerer löslichen Körpers wurde derselbe wiederholt aus Benzin umkrystallisirt, gut ausgepresst und getrocknet. Bei einem Versuche zur Bestimmung des Schmelzpunktes fing die Substanz an bei  $72^{\circ}$  zu schmelzen, war aber bei  $80^{\circ}$  noch nicht vollständig geschmolzen. Ihre Zusammensetzung in diesem Stadium geht aus folgender Analyse hervor:

Angewandt 0,3295 Gr. Substanz,  
Gefunden 0,3485 „  $H^2O$ ; 0,890 Gr.  $CO^2$ .

Hieraus folgt:

C 73,66  
H 11,74

Die geringe Menge der dann noch vorhandenen Substanz wurde nun nochmals aus Benzin umkrystallisirt, mit kaltem Benzin ausgewaschen, geschmolzen und getrocknet. Sie begann nunmehr erst bei  $76^{\circ}$  zu schmelzen und hatte auch ihre Zusammensetzung geändert, wie nachstehende Analyse lehrt:

Angewandt 0,3265 Gr. Substanz,  
Gefunden 0,3493 „  $H^2O$ ; 0,909 Gr.  $CO^2$ ,

woraus sich berechnen:

C 75,95  
H 11,88

Leider erlaubte mir die geringe nun noch zur Verfügung stehende Menge der fraglichen Substanz keine weiteren Operationen. Ich muss daher bezüglich derselben auf den jetzt folgenden Abschnitt über die gelben Farbstoffe aus Allium-Blättern verweisen, unter denen ganz ähnliche Stoffe, aber in sehr bedeutenden Mengen vorkommen.

#### b) Aus Allium-Blättern.

Die Untersuchung der gelben Farbstoffe aus Allium-Blättern ging der Erforschung der gelben Primel-Farbstoffe zeitlich voraus. Es war ferner die Benzinslösung, welche nach dem Ausfällen des Allium-Chlorophylls durch Natrium blieb, entschieden weniger reich an gelben Farbstoffen. Aus beiden Gründen, namentlich aber aus dem ersteren, erklärt sich die geringe Vollständigkeit, welche bei der

Untersuchung der gelben Allium-Farbstoffe erreicht wurde. Noch unbekannt mit der Mannigfaltigkeit der auf diesem Gebiete hervortretenden Erscheinungen, richtete ich mein Hauptaugenmerk auf die einzigen beiden in grösseren Massen auftretenden Körper und versäumte es, die bei deren Darstellung und Reinigung abfallenden Producte näher zu untersuchen.

Die gelbe Benzinlösung der Allium-Farbstoffe wird ebenfalls bis auf ein geringes Volumen abdestillirt. Hierbei scheidet sich ein schwach gelblicher Niederschlag ab, der mit *a* bezeichnet sein möge. Das Filtrat von diesem Niederschlag wird dann auf dem Wasserbade so weit eingedampft, bis die ganze Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei erstarrt. Diese Masse war ebenfalls gelblich gefärbt und heisse *b*.

Zur weiteren Reinigung löste ich den Niederschlag *a*, nachdem er mit kaltem Benzin ausgewaschen, ausgepresst und auf dem Wasserbade getrocknet worden war, in heissem absoluten Alkohol. Die Lösung sieht in der Hitze dunkelgelb aus, beim Erkalten scheidet sich aber die ganze Masse des Farbstoffs so vollständig wieder ab, dass die alkoholische Flüssigkeit nur sehr schwach gelblich gefärbt zurückbleibt. Die ausgeschiedene Substanz wird filtrirt und ausgepresst. Sie stellt im trockenen Zustande eine schwierig zerreibliche, weil etwas klebrige Masse dar; sie sieht im feingepulverten Zustande schwefelgelb aus, schmilzt aber bereits auf dem Wasserbade zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die sich an Farbe etwa dem im Krystallwasser geschmolzenen Platinchlorid vergleichen lässt. Die wieder erstarrte Masse im compacten Zustande besitzt dagegen wiederum ein blässer, etwa erstarrtem Schwefel ähnliches Aussehen. Der Schmelzpunkt des Präparates in diesem Zustande wurde zwischen 75—76° C. gefunden.

Zur weiteren Reinigung wurde die Gesamtmasse in Benzin von 0,7 spec. Gew. durch Erwärmen gelöst, wobei ein schmieriger dunkelrother Rückstand in sehr geringen Mengen ungelöst blieb. Zum Filtriren ist ein Warmwasserfilter nothwendig, weil andernfalls die Substanz bereits auf dem Filter sich ausscheidet und dieses verstopft. Aus dem heiss ablaufenden, dunkelgelb aussehenden Filtrat scheidet sich die Masse wiederum so vollständig ab, dass die überstehende Benzinlösung nur noch sehr schwach gelblich gefärbt erscheint. Die ausgeschiedene Masse wird filtrirt, abgepresst und auf dem Wasserbade getrocknet, wobei sie wiederum zu einer dunkelrothen Masse



schmilzt. Sie unterscheidet sich äußerlich nicht wesentlich von dem ersten Product, nur ist sie nach dem Erkalten leichter zerreiblich, und ihr Schmelzpunkt liegt nunmehr zwischen 80 und 81° C.

Nach diesen Erfahrungen war es somit nothwendig, die Substanz einem nochmaligen Reinigungsprocess zu unterwerfen. Sie wurde daher nochmals in heißem Benzin gelöst, wobei nunmehr kein Rückstand blieb, durch Erkalten ausgeschieden und weiter wie früher behandelt. Das auf diese Weise erhaltene Product schmolz wiederum zwischen 80 und 81° C. und war hiernach mit dem zweiten Krystallisationsproduct identisch. Die Substanz ist stickstofffrei, ihre weiteren Analysen führten zu folgenden Resultaten:

I	Angewandt	0,3838	Gr. Substanz,
	Gefunden	0,4592	„ H <sup>2</sup> O; 1,1095 Gr. CO <sup>2</sup> .
II	Angewandt	0,3398	„ Substanz,
	Gefunden	0,4084	„ H <sup>2</sup> O; 0,9788 Gr. CO <sup>2</sup> .
III	Angewandt	0,3480	„ Substanz,
	Gefunden	0,4185	„ H <sup>2</sup> O; 1,0037 Gr. CO <sup>2</sup> .
IV	Angewandt	0,3645	„ Substanz,
	Gefunden	0,4335	„ H <sup>2</sup> O; 1,0525 Gr. CO <sup>2</sup> .

Hieraus geht nachstehende procentische Zusammensetzung hervor:

	I	II	III	IV	Mittel
C	78,84	78,57	78,65	78,74	78,70
H	13,29	13,36	13,36	13,20	13,30

Ganz ähnlich wie bei dem Niederschlag *a* wurde bei Substanz *b* verfahren. Dieselbe wurde gleichfalls zunächst in heißem absoluten Alkohol gelöst und heiß filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich die Substanz fast vollständig wieder aus und stellt dann getrocknet eine zerreibliche, in fein vertheiltem Zustande schwefelgelb aussehende Masse dar, die beim Erhitzen auf dem Wasserbade ebenfalls zu einer dunkelrothen Masse schmilzt und beim Erkalten zu einer im Vergleich mit *a* dunkleren Masse erstarrt. Dieselbe löst sich ebenfalls nur schwierig in kaltem Benzin, leichter, vollständig und mit dunkler, fast roth aussehender Farbe in heißem Benzin. Beim Erkalten des Benzins fällt die Substanz ebenfalls und zwar so vollständig heraus, dass die überstehende Flüssigkeit beinahe farblos erscheint. Der Schmelzpunkt dieses Präparates nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzin lag zwischen 70 und 71° und wurde durch nochmaliges Umkrystallisiren nicht geändert.

Die Analysen ergaben:

I	Angewandt	0,3557	Gr. Substanz,
	Gefunden	0,4022	„ H <sup>2</sup> O; 1,0200 Gr. CO <sup>2</sup> .
II	Angewandt	0,3562	„ Substanz,
	Gefunden	0,4028	„ H <sup>2</sup> O; 1,0230 Gr. CO <sup>2</sup> .

Hieraus berechnen sich:

	I	II	Mittel
C	78,21	78,32	78,27
H	12,56	12,57	12,57

Einen dieser Stoffe, oder ein Gemenge beider, aber noch im unreinen Zustande, glaube ich auch unter den gelben Primel-Farbstoffen unter den Händen gehabt zu haben (vgl. S. 19), nur dass dort die Menge nicht ausreichend war, den Reinigungsprocess bis zum Ende fortzuführen.

### 3. DISCUSSION DER ANALYTISCHEN RESULTATE.

Unter den gelben Farbstoffen ergeben sich für die drei erstgenannten die Formeln, welche hier nebst der vergleichenden Zusammenstellung der gefundenen und berechneten procentischen Werthe folgen mögen:

(S. 16)	Gefunden	I	C <sup>56</sup> H <sup>80</sup> O <sup>17</sup>
	C 65,88		65,62
	H 7,91		7,81
	O 26,21		26,57
(S. 17)		II	C <sup>56</sup> H <sup>84</sup> O <sup>16</sup>
	C 66,24		66,40
	H 8,40		8,30
	O 25,36		25,30
(S. 18)		III	C <sup>56</sup> H <sup>88</sup> O <sup>15</sup>
	C 67,04		67,20
	H 8,77		8,80
	O 24,19		24,00

Diese Formeln besitzen also sämmtlich dieselbe Anzahl Kohlenstoffatome, differiren aber unter einander von oben nach unten durch ein Plus von je 4 Atomen Wasserstoff und durch ein Minus von je 1 Atom Sauerstoff.

Während sonach diese drei Farbstoffe in näherer Beziehung zu einander stehen und gewissermafsen eine Reihe bilden, würde sich

der Farbstoff mit 70,9 pCt. C (S. 17) nur mit Gewalt einer auf C<sup>56</sup> lautenden Formulirung fügen, und ergiebt eine total verschiedene Zusammensetzung, wenn man sich bei der Berechnung eng an die Zahlen hält. Indess ist hier zu beachten, dass, wie oben angeführt, diese Substanz ihrer geringen Menge wegen nicht weiter gereinigt werden konnte. Folgende Tabelle enthält nebst den mittleren analytischen Resultaten zwei mögliche Formeln nebst den aus ihnen sich berechnenden procentischen Werthen:

	IV	C <sup>49</sup> H <sup>80</sup> O <sup>10</sup>	C <sup>56</sup> H <sup>90</sup> O <sup>12</sup>
C	70,90	71,01	70,44
H	9,80	9,66	9,43
O	19,30	19,33	20,13

Was endlich die beiden letzten Substanzen anlangt, welche sich hinreichend rein nur aus dem Allium-Chlorophyll isoliren liessen, so müssen sie den Analysen zufolge gleichfalls eine total abweichende Formulirung erhalten und zwar die folgende:

(S. 22)		C <sup>52</sup> H <sup>44</sup> O <sup>8</sup>
	C 78,27	78,40
	H 12,57	12,50
	O 9,16	9,10
(S. 21)		C <sup>50</sup> H <sup>52</sup> O <sup>8</sup>
	C 78,70	78,79
	H 13,30	13,13
	O 8,00	8,08

Ich möchte überhaupt die Zugehörigkeit dieser beiden Substanzen zum Chlorophyll nicht ohne Weiteres für bewiesen halten, ja sogar sehr stark anzweifeln. Dass diese Stoffe neben Farbstoffen des Chlorophylls in der Benzinslösung gefunden worden sind, beweist selbstverständlich noch nichts für ihre Chlorophyllnatur. Im Uebrigen geben sie allerdings stark gefärbte, wenn concentrirte Lösungen, unterscheiden sich aber durch ihre geringe Färbung — im gepulverten Zustande sind sie fast farblos zu nennen — sowie durch ihren übrigen Habitus doch wesentlich von den höchst intensiv orangeroth bis beinahe rothbraun gefärbten erstgenannten Farbstoffen. Letztens müssen der Natur der Sache nach die Benzinslösungen, aus denen die fraglichen Stoffe abgeschieden wurden, neben den Farbstoffen fett- und wachsartige Substanzen enthalten, wo wären diese aber geblieben,

wenn sie nicht in den beiden Präparaten mit 78,27 und 78,70 pCt. Kohlenstoff vorlägen?

Schließt man sonach diese beiden letzten Substanzen als verdächtig von der Reihe der gelben Farbstoffe des Chlorophylls aus, so bleibt diese, soweit sie durch die vorliegende Untersuchung aufgedeckt ist, beschränkt auf die vier zuerst genannten Substanzen, deren Kohlenstoffgehalt zwischen 65—71 pCt. liegt.

Eine ganz ähnliche Reihe findet man nun unter den oben beschriebenen grünen Farbstoffen gleichfalls. Auch deren Kohlenstoffgehalt schwankt zwischen etwa 65—72 pCt., und es ist fast, als ob jedem gelben Farbstoff gewissermaßen ein grüner mit demselben Kohlenstoffgehalt zugehörte. Ich gebe zunächst die Formeln der grünen Farbstoffe, die mit den gefundenen Mitteln am besten übereinstimmen, und zur Beurtheilung dieser Uebereinstimmung daneben die nach ersteren berechnete Zusammensetzung neben den gefundenen Werthen:

		I	
		$C^{56}H^{76}N^3O^{15}$	
(S. 10)	C 65,67		66,14
	H 7,64		7,48
	N 2,95		2,75
	O 23,74		23,63

		II	
		$C^{56}H^{77}N^3O^{13}$	
(S. 11)	C 67,09		67,26
	H 7,79		7,71
	N 4,02		4,20
	O 21,10		20,83

		III	
		$C^{56}H^{72}N^4O^{13}$	
(S. 11)	C 66,30		66,66
	H 7,15		7,14
	N 5,46		5,55
	O 21,09		20,65

		IV	
		$C^{56}H^{68}N^4O^{14}$	
(S. 13)	C 65,62		65,88
	H 6,96		6,66
	N 5,34		5,50
	O 22,18		21,96

		V	
(S. 13)			$C^{56}H^{77}N^3O^{13}$
	C	67,66	67,26
	H	7,84	7,71
	N	3,86	4,20
	O	20,64	20,83

		VI	
(S. 14)			$C^{56}H^{88}N^3O^9$
	C	71,94	72,10
	H	9,57	9,44
	C	3,03	3,00
	O	15,46	15,46

Ein Blick auf die vorstehende Tabelle lehrt, dass die gefundenen Werthe in mehreren Fällen nur sehr ungenügend mit den aus den Formeln sich berechnenden übereinstimmen; ich will auch kein allzu-großes Gewicht auf diese Formeln legen, einige Beziehungen werden sich vielleicht trotzdem entdecken lassen.

Weiter fällt die Verschiedenartigkeit in der Zusammensetzung der von mir erhaltenen Chlorophyllpräparate auf. Dieselben differiren nicht allein in maximo um etwa 6,5 pCt. Kohlenstoff, 2,5 pCt. Wasserstoff unter einander, relativ viel bedeutender sind noch die Unterschiede im Stickstoffgehalt, da hier einzelne Präparate ziemlich den doppelten procentischen Stickstoffgehalt besitzen, als andere. Hierzu kommt noch, dass auch dann, wenn man die Präparate nicht ganz allgemein, sondern mit der Einschränkung unter einander vergleicht, dass immer nur das Primel-Präparat mit dem Allium-Präparat gleicher Darstellung zusammengestellt wird, trotzdem nur in gewissen Punkten und auch da nicht immer Uebereinstimmung gefunden wird. So haben z. B. die Präparate I (aus Primeln) und IV (aus Allium), die beide in derselben Weise nur mit indifferenten Lösungsmitteln behufs ihrer Reinigung behandelt wurden, allerdings denselben Kohlenstoffgehalt (65,67 und 65,62 pCt.), aber einen verschiedenen Wasserstoff- und einen noch grundverschiedeneren Stickstoffgehalt (2,95 und 5,34 pCt.). Die Präparate II und V, die beide aus den bei der Reinigung der Präparate I und IV abfallenden Producten mit Hülfe von Kaliwasser erhalten wurden (vgl. S. 10 u. 13), zeigen allerdings eine unter obwaltenden Umständen befriedigend zu nennende Uebereinstimmung, nicht bloß bezüglich des Kohlenstoffs, sondern auch bezüglich des Stickstoffs und Wasserstoffs. Dagegen treten

sofort wieder sehr bedeutende Differenzen hervor, sobald man die beiden Präparate III (Prunel) und VI (Allium) in Vergleich stellt, die sich, wie früher mitgetheilt (vgl. S. 11 u. 13), aus dem Schwefelwasserstoffniederschlag noch durch Kaliwasser ausziehen ließen.

Man kann natürlich hierüber verschiedene Meinungen haben, es wäre ja denkbar, dass einfach verschiedene Grade von Verunreinigung vorlägen. Abgesehen aber davon, dass für diese Annahme nach dem mühsamen und sorgfältigen Reinigungsverfahren, wie ich glaube, keine Anhaltspunkte vorliegen, bestimmen mich zweierlei Gründe, hier einen tieferen Zusammenhang zu vermuthen. Erstens nämlich zeigen sich doch zwischen der Zusammensetzung verschiedener Chlorophyllpräparate nicht ganz unmögliche Beziehungen, die am besten an bestimmten Beispielen aufgezeigt werden können. Nehmen wir zu diesem Zweck zunächst das Präparat I und fragen wir, was geschehen müsse, wenn dieses in Präparat IV übergehen solle, wobei der besseren Veranschaulichung wegen die procentische Zusammensetzung beider Präparate hier nochmals neben einander gestellt sein möge:

	I	IV
C	65,67	65,62
H	7,64	6,96
N	2,95	5,34
O	23,74	22,18

Um diesen Uebergang auszuführen, muss offenbar aus I eine procentisch an Kohlenstoff ihm fast gleiche, an Wasserstoff und Sauerstoff etwas reichere und dabei stickstofffreie Substanz austreten. Eine Substanz, die diesen Bedingungen genügt, findet man aber unter den gelben Farbstoffen, z. B. das als  $C^{56}H^{84}O^{16}$  formulierte Präparat II, und zwar passen hier die Verhältnisse so genau auf einander, dass man geradezu formuliren kann, wie folgt:



Vergleicht man ferner die procentische Zusammensetzung der beiden Präparate

	I	und	III
C	65,67		66,30
H	7,64		7,15
N	2,95		5,46
O	23,74		21,09

mit Beziehung auf die Möglichkeit des Uebergangs von I in III, so lautet die Antwort wieder ganz wie oben, und in diesem Fall genügt der als  $C^{56}H^{80}O^{17}$  formulirte gelbe Farbstoff I den erforderlichen Bedingungen. Man hat:



In anderen Fällen liegen die Verhältnisse freilich nicht so günstig. So müsste man z. B. einen hypothetischen gelben Farbstoff  $C^{56}H^{74}O^{19}$  zu Hülfe nehmen, wollte man den Uebergang des Chlorophyllpräparates I in II durch eine Gleichung:



ausdrücken. Ich verzichte daher auch auf weitere Ausführungen in diesem Sinne, da diese natürlich weiter keine Beweiskraft besitzen, sobald Formeln nach Bedarf construirt und benutzt werden. Die Hypothese, durch welche ich die verschiedenen Chlorophyllpräparate in Zusammenhang gebracht habe, scheint mir indess einer experimentellen Prüfung werth zu sein, auf die ich daher bei meinen späteren Untersuchungen eingehen werde. Man erkennt natürlich in ihr die Grundzüge der alten FREMY'schen Auffassung, nach welcher das Chlorophyll sich in einen blaugrünen und einen gelben Bestandtheil spalten lassen soll.

Der zweite Grund, welcher mich bestimmt, die verschiedene Zusammensetzung meiner Chlorophyllpräparate anders als durch verschiedene Grade von Verunreinigung zu erklären, ist die schon oben erwähnte Uebereinstimmung, welche die gelben Farbstoffe mit den grünen in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt besitzen, eine Uebereinstimmung, die in den meisten Fällen auffallend zu nennen ist. Sie ist aus den früheren Tabellen ersichtlich; um sie besser hervortreten zu lassen, vereinige ich beide Reihen von Farbstoffen noch einmal in folgender Tabelle:

Gelbe Farbstoffe		Grüne Farbstoffe	
I		I	IV
C	65,88	65,67	65,62
H	7,91	7,64	6,96
N	—	2,95	5,34
O	26,21	23,74	22,18

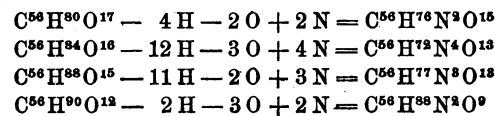
Gelbe Farbstoffe		Grüne Farbstoffe	
II		III	
C	66,24		66,30
H	8,40		7,15
N	—		5,46
O	25,36		21,09
III		V	II
C	67,04	67,66	67,09
H	8,77	7,84	7,79
N	—	3,86	4,02
O	24,19	20,64	21,10
IV		VI	
C	70,90		71,94
H	9,80		9,57
N	—		3,03
O	19,30		15,46

Es wäre seltsam, wenn dieser Parallelismus beider Reihen ein Spiel des Zufalls sein sollte. Ich bin mehr geneigt, darin eine Regelmäßigkeit zu erblicken, und wenn das der Fall ist, dann müssen auch die verschiedenen Chlorophyllpräparate als selbstständige chemische Individuen angesehen werden, die, wie ich oben wahrscheinlich zu machen versucht habe, in der Weise mit einander verknüpft sind, dass die procentisch stickstoffärmeren durch Austritt eines Moleküls der Xanthophyllgruppe in die stickstoffreicheren übergehen, ähnlich wie dies bereits von FREMY allerdings in unklarer Weise als Voraussetzung ausgesprochen wurde. Ist aber das Chlorophyll so leicht veränderlich, dass die von mir ausgeführten Operationen zur Darstellung meiner Präparate bereits vier verschiedene derselben geliefert haben, so dürfen wir vielleicht erwarten, dass auch das functionirende Chlorophyll der Pflanze nicht immer ein einziges chemisches Individuum von genau bestimmter Zusammensetzung, sondern häufig ein Gemenge verschiedener grüner, sich sehr nahe stehender Farbstoffe darstelle. Die Bezeichnung Chlorophyll würde dann zu einer Collectiv-Bezeichnung werden, was die Bezeichnung Xanthophyll bereits geworden ist.

Da, wie wohl allgemein angenommen wird, die Xanthophyllfarbstoffe die nächsten Muttersubstanzen des Chlorophylls in der Pflanze sind, so erübrigt es noch, mit einigen wenigen Worten das Verhältniss auch in dieser Richtung klar zu stellen. Die sämtlichen gelben Farbstoffe sind, wie die Betrachtung der voraufgehenden Tabelle ohne



Weiteres lehrt, an verbrennlicher Substanz ärmer als die entsprechenden grünen Farbstoffe von demselben oder ähnlichem Kohlenstoffgehalt. Es muss also ein Reductionsprocess stattfinden, wenn erstere in letztere übergehen sollen, selbstverständlich unter gleichzeitigem Eintritt von Stickstoff. Lässt man die Einschränkung fallen, die eben durch die Forderung gemacht wurde, dass immer ein gelber und grüner Farbstoff von gleichem Kohlenstoffgehalt mit einander verglichen werden sollen, so stellt sich das Verhältniss freilich anders; denn wenn der gelbe Farbstoff IV mit 19,30 pCt. Sauerstoff und 70,90 pCt. Kohlenstoff in den grünen Farbstoff I mit 23,74 pCt. Sauerstoff und 65,67 pCt. Kohlenstoff übergehen soll, so muss umgekehrt die Menge der verbrennlichen Substanz gemindert werden. Immerhin ist es vor der Hand eine wahrscheinlichere Annahme, das Chlorophyll aus dem Xanthophyll durch Reduction entstehen zu lassen, da ja letzteres wiederum aus Stärke, und dann selbstverständlich durch einen Reductionsprocess zu entstehen scheint, und so mögen denn hier die vier rein empirischen Gleichungen folgen, welche kürzer, als es durch Worte geschehen könnte, veranschaulichen, was geschehen müsste, wenn die gelben Farbstoffe in grüne von gleichem Kohlenstoffgehalt übergehen sollen:



#### 4. DIE OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN DER FARBSTOFFE.

##### a) Der grünen Farbstoffe.

Die sämtlichen grünen Farbstoffe lösen sich mit intensiver Färbung in Alkohol auf. Zur annähernden Bestimmung der Färbekraft wurden 0,023 Gr. des als  $\text{C}^{56}\text{H}^{76}\text{N}^2\text{O}^{15}$  formulirten Farbstoffs in 50 CC absoluten Alkohol aufgelöst. Die Lösung war noch in 45 MM dicker Schicht vollkommen undurchsichtig und 0,5 CC derselben, enthaltend 0,00023 Gr. des Farbstoffs, war noch im Stande, 100 CC Alkohol sehr deutlich und unverkennbar grün zu färben.

Die Untersuchung der Absorptionsspectren erfolgte mittels eines SORBY-BROWNING'schen Mikrospectralapparates. Von der Abbildung der einfachen Spectren glaube ich hier absehen zu können, da diese

auch ohne solche leicht kenntlich zu machen sein werden. Zur leichteren Orientirung über die wenigen unten folgenden Zahlenangaben gebe ich hier die Lage der bekannten FRAUENHOFER'schen Linien an der Scala meines Apparates. Dieselbe ist folgende:

<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>b</i>	<i>F</i>	<i>G</i>
210	270	440	660	700	880	1310

1. Der Natriumniederschlag. Das Spectrum der wässrigen Lösung zeigt in dünnen Schichten erstlich einen scharfen Streifen zwischen *B* und *C*, der dicht an *C* anhebend etwa die Hälfte des Raumes nach *B* hin bedeckt, zweitens ein sehr schwaches und schlecht begrenztes Band zwischen *b* und *F*, drittens die etwas vor *G* beginnende Endabsorption, die sich nicht weiter in Bänder auflösen lässt. Bei stärkeren Schichten verbreitert sich das Band in Roth hauptsächlich nach der brechbareren Seite, wo es zuletzt *D* erreicht, verhältnissmässig gering indess nach der weniger brechbaren Seite, denn auch dann, wenn es bereits sehr stark geworden, hat es in dieser Richtung immer noch nicht ganz *B* erreicht. Im Grün erscheinen selbst bei sehr starken Schichten nur geringe Spuren eines Bandes dicht an *E*. Die Endabsorption schreitet einfach vor und fließt allmählig mit dem Bande zwischen *b* und *F* zusammen. Die letzten, bei fortschreitender Schichtenstärke der untersuchten Lösung übrig bleibenden Farben sind Grün und das wenigst brechbare Roth, letzteres sehr glänzend. Bei mittlerer Schichtenstärke erscheinen im weniger brechbaren Theile des Spectrums noch Spuren zweier anderer Bänder. Das eine derselben liegt im Orange (330), das andere in dem Raum *CD* dicht an *D*. Beide Bänder sind schwierig zu beobachten, weil sie zu lichtstark sind, um in dünnen Schichten sichtbar zu werden, während sie in dickeren Schichten bereits von dem von *BC* nach *D* fortschreitenden Absorptionsbände überfluthet sind.

Weit geeigneter zur Beobachtung der geschilderten Verhältnisse ist die alkoholische Lösung des Natriumniederschlags. Bereits in sehr dünnen Schichten sieht man aufser der Linie zwischen *B* und *C*, die genau dieselbe Lage hat wie in der wässrigen Lösung, noch im Roth eine zweite (310). Diese beiden Bänder verbreitern sich in dickeren Schichten wiederum, namentlich nach der brechbareren Seite, wobei indess immer noch ein Lichtmaximum zwischen ihnen erhalten bleibt. In sehr dicken Schichten endlich fließen sie aller-

dings zusammen, gleichzeitig den Raum von *B* bis weit in Orange (350) bedeckend, daneben tritt aber klar und deutlich ein allerdings sehr schwaches Band vor *D* (430), ein schwaches Band vor *E* im Grün (620), und ein breites aber schlecht begrenztes Band zwischen *E* und *b* auf, während etwas hinter *F* die Endabsorption anhebt. Diese Bänder bleiben nach Lage und Stärke erhalten, auch wenn man der alkoholischen Lösung etwas Kali- oder Natronlauge zufügt.

Auf Zusatz von wenig Salzsäure zu der alkoholischen Lösung nimmt dieselbe eine beinahe violette Färbung an und zeigt nun ein sehr schönes Absorptionsspectrum, in welchem aufer der Endabsorption namentlich noch zwei Bänder sehr deutlich hervortreten. Das erste derselben im Roth liegt mit der Mitte auf *C*, scharf begrenzt, das zweite bedeckt im Grün den Raum zwischen *b* und *E* und ist fast ebenso breit, wie das erste, aber nicht so dunkel und nicht so scharf begrenzt. An der Grenze zwischen Grün und Gelb tritt ein weiterer ganz schwacher Schatten hinzu. Die Endabsorption beginnt hinter *F*.

Setzt man der violetten Lösung noch mehr Salzsäure hinzu, so wird die Lösung blaugrün. Die Untersuchung zeigt dann das Band im Roth nach Lage und Stärke erhalten, dagegen ist das Band zwischen *b* und *E* sehr schwach, das an der Grenze von Grün und Gelb etwas stärker geworden. Neu hinzu gekommen ist ein schlecht begrenztes Band zwischen *b* und *F*. Bei sehr starken Schichten tritt endlich noch ein Lichtminimum im Orange hervor. Das Spectrum hat dann viel Aehnlichkeit mit dem sogenannten Phyllocyaninspectrum.

Die Spectren der grünen Farbstoffe I—VI (vgl. S. 24 f.) haben mindestens unter einander eine sehr grofse Aehnlichkeit. Allen gemeinsam ist, wenn sie in alkoholischer Lösung untersucht werden, zunächst ein tief schwarzes, nach der weniger brechbaren Seite namentlich scharf abgeschnittenes Band, welches bei Untersuchung mittelstarker Schichten genau den Raum zwischen *B* und *C* einnimmt. Hierzu kommt in diesem Theile des Spectrums noch ein schwaches aber deutliches Band im Orange (340) bei den Farbstoffen  $C^{56}H^{76}N^2O^{15}$  und  $C^{56}H^{77}N^2O^{13}$ , das bei den übrigen Farbstoffen nicht sichtbar ist. In dem mittleren Theile des Spectrums im Grün, Mitte zwischen *D* und *E*, tritt dann bei sämtlichen Farbstoffen noch ein äußerst schwaches und schmales Band hinzu, und endlich zeigt sich bei den Farbstoffen  $C^{56}H^{76}N^2O^{15}$  und  $C^{56}H^{88}N^2O^9$  noch ein deutlicher

Streifen zwischen *C* und *F*, der bei den übrigen erst in den dicksten Schichten schwach wahrnehmbar wird. In dem brechbarsten Theile des Spectrums beginnt die Endabsorption, die bei keiner noch so geringen Schichtenstärke oder Concentration sich in einzelne Bänder auflösen lässt, vielmehr mit sinkender Concentration einfach zurückweicht. Es ist schwierig, gerade hier bestimmte Messungen auszuführen, da die sogen. Endabsorption in dem lichtschwächsten Theile des Spectrums liegt, niemals bestimmt und scharf anhebt, und geringe Veränderungen in den Beleuchtungsverhältnissen hier mehr als anderswo geeignet sind, eine Veränderung des Bildes zu bewirken. Bei alledem lässt sich behaupten, dass in Bezug auf Schwäche der Endabsorption der Farbstoff  $C^{56}H^{76}N^2O^{15}$  allen übrigen voransteht. Bei Anwendung unbewölkten Sonnenlichts und engster Stellung des Spaltes meines Instrumentes sah ich das Band in Roth noch mit tiefer Schwärze den Raum zwischen *B* und *C* erfüllen, während andererseits das vollständig klare Auftreten der FRAUENHOFER'schen Linie *G* im brechbarsten Theile darthat, dass das Licht desselben noch vollkommen ungeschwächt war. Bei anderen Farbstoffen ist dies entschieden nicht der Fall und namentlich schreitet bei den Farbstoffen  $C^{56}H^{88}N^2O^9$  und  $C^{56}H^{77}N^2O^{13}$  die Endabsorption viel rascher vorwärts. Um die geschilderten Verhältnisse übersichtlich zu machen, stelle ich dieselben in einer kleinen Tabelle zusammen:

	Roth 210—270	Orange	Grün	Grün-Blau	Bemerkungen
$C^{56}H^{76}N^2O^{15}$	<i>B—C</i>	340	600	<i>b—F</i>	Endabsorpt. schwach
$C^{56}H^{88}N^2O^9$	<i>B—C</i>	fehlt	600	<i>b—F</i>	Endabsorpt. stark
$C^{56}H^{77}N^2O^{13}$	<i>B—C</i>	340	600	fehlt	Endabsorpt. stark
$C^{56}H^{72}N^4O^{13}$	<i>B—C</i>	fehlt	600	fehlt	
$C^{56}H^{68}N^4O^{14}$					

Die geringen Unterschiede, welche zwischen diesen Absorptionsspectren bestehen, werden verwischt, wenn man die Untersuchung mit dickeren Schichten vornimmt. Das Band in Roth dehnt sich einfach an der brechbareren Seite bis über die FRAUENHOFER'sche Linie *D* aus, umgekehrt wächst die Endabsorption bis *F*, so dass zuletzt nur noch Roth vor *B* und Grün übrig bleibt, in dessen Mitte die Linie bei 600 verhältnissmässig stark hervortritt.

Eine zweite Reihe von Beobachtungen wurde mit denselben Farbstoffen, aber in wässriger schwach alkalischer Lösung angestellt.

Die Absorptionsspectren dieser Lösungen sind ebenfalls unter einander sehr ähnlich, doch treten wieder deutliche Unterschiede hervor. Allen gemeinsam ist wiederum das Verhalten des Bandes im Roth. Dasselbe liegt nicht mehr, wie bei der alkoholischen Lösung, genau zwischen *B* und *C*, sondern nach der brechbareren Seite verrückt, sonst aber in seinem Aussehen unverändert bei 320. Eine gleiche Verrückung hat das Orange-Band 340 der alkoholischen Lösung erfahren. Es liegt nunmehr dicht an der Linie *D* nach der brechbareren Seite zu bei 480. Diejenigen Farbstoffe, in deren alkoholischer Lösung das Band bei 340 fehlte, zeigen dasselbe auch nicht in der wässrigen alkalischen Lösung. Das sehr schwache Band im Grün (600) der alkoholischen Lösung ist verschwunden, dagegen ist das Band zwischen *b* und *F*, wo es überhaupt vorhanden war, deutlich erhalten auch in der wässrigen Lösung sichtbar. Die Endabsorption ist vorhanden, doch zeichnet sich auch hier der Farbstoff  $C^{56}H^{76}N^2O^{15}$  durch Schwäche derselben aus. Der Uebersicht wegen mögen auch diese Resultate tabellarisch geordnet verzeichnet werden:

	Roth	Gelb	Grün	Grün-Blau
$C^{56}H^{76}N^2O^{15}$	320	480	fehlt	<i>b—F</i>
$C^{56}H^{88}N^3O^9$	320	fehlt	fehlt	<i>b—F</i>
$C^{56}H^{77}N^3O^{13}$	320	480	fehlt	fehlt
$C^{56}H^{72}N^4O^{18}$	320	fehlt	fehlt	fehlt
$C^{56}H^{68}N^4O^{14}$				

In stärkeren Schichten verbreitert sich die Linie im Roth (320) nach beiden Seiten bis über *D* und bis *B* hinaus. Das äußerste Roth vor *B* bleibt sehr glänzend sichtbar. Die Endabsorption schreitet gleichfalls vor, so dass Grün, aber nicht wie in der alkoholischen Lösung in der Mitte durch ein Band getheilt, und das glänzende Roth die letzten wahrnehmbaren Reste des Spectrums bleiben.

Ich habe früher (S. 26) die Frage aufgeworfen, ob die von mir erhaltenen verschiedenen Chlorophyllpräparate etwa als ein und dieselbe Substanz nur in verschiedenen Graden der Verunreinigung angesehen werden müssten. Den Gründen, die ich an jener Stelle gegen diesen Verdacht angeführt habe, kann man nun noch die Resultate der Absorptionsanalyse beigesellen. Die Spectren der verschiedenen Präparate sind in verschiedenen Lösungsmitteln und mit verschiedenen Reagentien untersucht nicht gleich und zeigen nicht

genau dieselben Wandlungen. Sie sind allerdings einander sehr ähnlich, was nach den unbestreitbaren Beziehungen der Präparate zu einander nur selbstverständlich ist. Aber auch dann, wenn sie unter allen Umständen einander vollkommen gleich wären, würde dies immer noch nicht für die Identität des in den verschiedenen Präparaten enthaltenen färbenden Principis in chemischer Hinsicht beweisend sein. Denn, um mit den Worten einer Autorität<sup>1</sup> auf diesem Gebiete zu schliessen, „man geht viel zu weit, wenn man aus der zufälligen Uebereinstimmung der Lage der Streifen zweier verschiedener Stoffe auf eine Uebereinstimmung oder chemische Aehnlichkeit derselben schliessen will. Erst wenn dieselben Streifen gleiche Intensitätsverhältnisse und unter Einfluss derselben Reagentien analoge Wandlungen zeigen, ist ein Schluss auf die Uebereinstimmung oder Aehnlichkeit betreffender Stoffe in chemischer Hinsicht erlaubt.“

Es hat nun ein gewisses Interesse, das Spectrum des ursprünglichen Natriumniederschlags mit denen der grünen Farbstoffe zu vergleichen. Wäre ersterer einfach ein Gemenge der letzteren, so müßten die übereinander gelegten Spectren derselben das Absorptionsspectrum des Natriumniederschlags geben. Andernfalls wird man sich über die Gröfse der chemischen Veränderung, welche der Natriumniederschlag erlitten hat, indem ich aus ihm meine analysirten Endproducte darstellte, wenigstens eine Vorstellung zu bilden im Stande sein. Vergleicht man einfach die Lage und Zahl der Linien, so lässt sich eine gewisse Aehnlichkeit zwischen dem Spectrum des Natriumniederschlags und dem über einander gelegten Spectrum meiner Farbstoffe nicht ableugnen. Die folgende Tabelle:

	Roth	Orange	Gelb	Grün	Grünblau
I	B—C	310	430	620	b—F'
II	B—C	340	fehlt	600	b—F'

in welcher I das Spectrum des Natriumniederschlags in alkoholischer Lösung, II das über einander gelegte Spectrum der Farbstoffe bedeuten soll, lässt übersichtlich erkennen, dass Spectrum I nur um das sehr schwache Band in Gelb (430) überlegen ist, und dass in Bezug auf Lage nur geringe Differenzen stattfinden. Wohl aber sind sofort Unterschiede bemerkbar, wenn man die Qualität der Bänder in das Auge fasst, und hier ist es namentlich das Band im Orange, welches

<sup>1</sup> VOGEL, *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*. 11 Jahrg. 1878 S. 1371.

intensiv schwarz, breit und deutlich in dem Spectrum des Natriumniederschlags ganz augenfällig der entsprechenden schwächlichen Erscheinung in dem Spectrum (II) der Farbstoffe überlegen ist. Letztens und hauptsächlich aber zeigt sich ein Unterschied darin, dass das Band *BC* der Farbstoffe auf Zusatz von etwas Kali und Wasser sofort, wie früher gezeigt, auf 320 in Roth springt, während derselbe Zusatz zu der Lösung des Natriumniederschlags das Band *BC* nach Lage und Beschaffenheit gänzlich unberührt lässt.

Aus dem Gesagten ist zu schliessen, dass der Natriumniederschlag durch die in Abschnitt I dieser Untersuchungen mitgetheilten Operationen, welche zur Darstellung der Chlorophyllpräparate ausgeführt wurden, eine chemische Umänderung erlitten und nicht blofs in einzelne, in ihm präexistirende Gemengtheile geschieden worden ist.

Werfen wir nunmehr noch einen Blick auf das Verhältniss zwischen den Absorptionsspectren meiner Präparate und denen bis jetzt bekannter Chlorophylllösungen. Durch das Auftreten des Bandes zwischen *b* und *F*, welches bei einigen der mit I—VI bezeichneten Farbstoffe allerdings nur äufserst schwach entwickelt ist, wird man sofort an das Spectrum des sogenannten modificirten Chlorophylls verwiesen, mit dessen weiteren Merkmalen ebenfalls ziemliche Uebereinstimmung zu finden ist. Das Vorrücken und Schwinden des Bandes II im Roth nach *D* hin, welches das modificirte Spectrum im Vergleich mit dem unveränderten Chlorophyllspectrum zeigt, findet man wieder in den Spectren einiger meiner Präparate, in welchen das Band Orange 340 offenbar als Rest des nunmehr nach *D* hin verschobenen Bandes II zu betrachten ist. Auch in der Abwesenheit eines Bandes im Gelb und dem Auftreten eines solchen im Grün liegt eine Uebereinstimmung mit dem modificirten Spectrum. Sonderbar ist dagegen das Verhalten des Bandes zwischen *B* und *C*. Dasselbe geht, wie früher mitgetheilt, auf Kalizusatz sofort nach Orange über, und ein ähnliches Verhalten zeigt auch das Band I des Chlorophylls. Setzt man nämlich zu einer gewöhnlichen, durch Auskochen von Blättern bereiteten alkoholischen Lösung etwas Kali hinzu, so sieht man, wie das Band *BC* ziemlich schnell blässer wird, während dicht neben *C* ein matter Streifen auftritt und allmählig sich verstärkt, so dass eine Zeit lang deutlich zwei Bänder dicht neben einander liegen. Allerdings ist hier die Verschiebung nach dem brechbareren Theile keine so starke, wie in dem Spectrum meiner Präparate. Setzt

man aber zu der alkoholischen Lösung des modificirten Chlorophylls etwas Kalilauge, so bleibt das Band I an seiner Stelle und erleidet keine Verschiebung. Freilich muss ich hinzufügen, dass ich die letztere Beobachtung nicht an dem modificirten Chlorophyll im strengen Sinne des Wortes, also an einer durch monate- bis jahrelanges Stehen veränderten Lösung, welche mir nicht zur Hand war, sondern an einem durch schwachen Säurezusatz veränderten Blattauszug machte. Kann man aber voraussetzen, was wohl erlaubt ist, dass das sogen. modificirte Chlorophyll ebenfalls nichts weiter als ein durch schwache Säurewirkung verändertes Chlorophyll ist, so würden also die Spectren meiner Farbstoffe I—VI sich mit Bezug auf die Lageveränderung des Bandes *BC* durch Kali wieder mehr dem Spectrum des gänzlich intacten Chlorophylls nähern.

Auf eine Vergleichung des Spectrums des Natriumniederschlags mit dem Spectrum eines gewöhnlichen Chlorophyllauszugs will ich hier nicht weiter eingehen. Das Resultat würde ähnlich lauten, nur dass hier merkwürdigerweise wieder das Band *BC* beständig ist und auf Kalizusatz nicht verschoben wird. Man kommt somit zu dem Ergebniss, dass die von mir analysirten Chlorophyllpräparate nicht weiter, vielleicht nicht so weit von dem functionirenden Chlorophyll entfernt sind, als von diesem das sogenannte modificirte Chlorophyll.

Die alkoholische Lösung des Natriumniederschlags besitzt eine prachtvoll blutrothe Fluorescenz, die der wässrigen Lösung ist minder glänzend und mehr ziegelroth. Die Fluorescenz der Farbstoffe I—VI in alkoholischer Lösung ist schwach.

#### b) Der gelben Farbstoffe.

Die Flüssigkeit, welche von dem grünen Natriumniederschlag abläuft, sieht, wenn das Natrium lange genug eingewirkt hat, rein goldgelb aus und zeigt ein sehr schönes Absorptionsspectrum.

Dasselbe besteht in mälsig starken Schichten nur aus drei Bändern, von denen das erste mit *F* beginnend etwa den dritten Theil des Raumes *FG* bedeckt, während das zweite etwa in der Mitte *FG* beginnend sich nahe bis *G* erstreckt, wo dann das dritte anhebt und das Ende des Spectrums hinwegnimmt. Bei stärkeren Schichten fließen diese Bänder zusammen und dehnen sich gleichzeitig weiter nach der weniger brechbaren Seite des Spectrums aus, aber erst in



sehr starken Schichten erscheinen auch Spuren zwischen *B* und *C*. Dieselben Erscheinungen lassen sich noch beobachten an der Flüssigkeit, die durch Einengen des ursprünglichen Filtrates auf ein kleines Volumen erhalten wurde (S. 14). Die Substanzen, die das beschriebene Spectrum geben, sind also durch das Einengen nicht zerstört worden. Um so merkwürdiger ist es daher, dass die gelben Farbstoffe, nachdem sie mittels der in Abschnitt 2 a und b dieser Untersuchung angegebenen Operationen von einander isolirt worden sind, das Absorptionsspectrum der Lösung nicht oder kaum andeutungsweise mehr geben.

Die Lösung der Farbstoffe in indifferenten Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Benzin und Petroleum), mögen dieselben aus Primula- oder Allium-Blättern dargestellt sein, zeigt in dickeren Schichten eine bis etwa nach *b* vorschreitende Endabsorption, während das weniger brechbare Licht vollkommen ungeschwächt hindurchgeht. Mit Abnahme der durchstrahlten Schicht zieht sich die Endabsorption einfach zurück und hinterlässt höchstens auf *F'* undeutliche Spuren eines Bandes, das aber mit dem intensiv schwarzen Bande, welches die ursprüngliche Lösung auf *F'* zeigt, nicht entfernt verglichen werden kann. Die Erscheinung wird auch nicht anders, wenn man die gesondert bereiteten Lösungen der sämtlichen Farbstoffe wieder zusammengießt. Aeußerlich macht eine solche gemischte Lösung genau denselben Eindruck wie die ursprüngliche Flüssigkeit, spectralanalytisch untersucht ist das Resultat kein anderes, wie bei Anwendung der getrennten Lösungen.

Auch Zusatz von etwas Salzsäure oder Kali zu der alkoholischen Lösung ist auf das Absorptionsspectrum ohne wahrnehmbaren Einfluss, obgleich die Farbe der Lösung dadurch in manchen Fällen eine Aenderung erleidet und aus Gelb beinahe in Roth umschlägt.

Die auffallende Thatsache, dass das sogenannte Xanthophyllspectrum an keinem meiner gelben Farbstoffe beobachtet werden konnte, lässt dreierlei Erklärungen zu. Entweder ist mir jener gelbe Farbstoff, dem dieses Spectrum angehört, entgangen, indem er bei irgend einer Operation unbemerkt in die abfallenden Filtrate mit übergegangen ist, oder jene gelben Farbstoffe zeigen dennoch das Xanthophyllspectrum, aber nur unter Bedingungen, die in der ursprünglichen Benzinlösung, die von dem Natriumniederschlag ablief, realisirt waren, aber dann bei Untersuchung der getrennten Farb-

stoffe von mir nicht wieder aufgefunden und hergestellt werden konnten, oder drittens endlich jene gelben Farbstoffe, die neben den grünen im Blattgrün vorkommen, zeigen überhaupt kein sogen. Bandspectrum, und die Bänder im brechbareren Theile des Spectrums, die man bisher der Wirkung der gelben Farbstoffe zugeschrieben und als Xanthophyllspectrum bezeichnet hat, gehören nicht diesen, sondern dem Chlorophyll selbst an. Jenes Absorptionsspectrum, welches ich an der von dem Natriumniederschlag ablaufenden Flüssigkeit beobachtet habe (S. 36), würde demnach unter dieser Voraussetzung durch geringe Reste von Chlorophyll erklärt werden müssen, die, der Fällung durch Natrium entgangen, in die Benzinlösung der gelben Farbstoffe mit übergegangen wären.

Diese Erklärungsweise würde mit der Auffassung wesentlich übereinstimmen, zu welcher PRINGSHEIM über diese Verhältnisse gelangte. PRINGSHEIM<sup>1</sup> glaubt bekanntlich aus seinen Beobachtungen schließen zu dürfen, dass auch die Bänder der brechbareren Seite dem Chlorophyll oder leichten Chlorophyllmodificationen angehören. Gegen diese Ansicht konnten manche Bedenken erhoben werden, und ich selbst habe mich seiner Zeit bemüht, sie durch einige Beobachtungen zu widerlegen.<sup>2</sup> Nachdem mir aber selbst die Existenz von leichten Chlorophyllmodificationen, um in der Sprache PRINGSHEIM's zu reden, in dem Chlorophyllkorn durch die vorstehende Untersuchung wahrscheinlich geworden ist (S. 28), nachdem ich bei genauester Durchmusterung nirgends das bis jetzt den gelben Farbstoffen zugeschriebene sogen. Xanthophyllspectrum an meinen Präparaten entdecken konnte, scheint mir doch eine Aenderung in der Auffassung dieser Erscheinungen geboten zu sein, ohne dass natürlich die Richtigkeit der Beobachtungen, welche zu dieser Auffassung führten, dadurch in Frage gestellt würde.

Ich möchte auf Grund meiner Beobachtungen die folgende Erklärung der optischen, an einer Chlorophylllösung wahrnehmbaren Eigenschaften geben, eine Erklärung, die im Wesentlichen mit der von PRINGSHEIM auf rein optischem Wege gewonnenen übereinstimmt. In dem Blattgrün kommen erstlich verschiedene stickstofffreie gelbe Farbstoffe vor, die nur eine continuirliche Endabsorption aber kein

<sup>1</sup> PRINGSHEIM, *Monatsber. d. k. preuss. Akad. d. Wissensch.* 1874 S. 628, 1875 S. 745.

<sup>2</sup> SACHSSE, *Chemie u. Physiologie der Farbstoffe etc.* S. 28 u. 332.

sogen. Bandspectrum zeigen, sie verdunkeln daher den Raum zwischen den Bändern des Chlorophylls auf der brechbareren Seite des Spectrums. Da die Menge, in der sie auftreten, wahrscheinlich variabel ist, so werden die Zwischenräume zwischen den brechbareren Bändern des Chlorophylls je nachdem dunkler oder heller ausfallen. Vielleicht erklären sich dadurch manche kleine Differenzen, die zwischen verschiedenen Beobachtern in Bezug auf Lage, Beschaffenheit und Zahl der Bänder im brechbarsten Theile des Spectrums bestehen. Zweitens sind in dem Blattgrün verschiedene grüne stickstoffhaltige Farbstoffe, „Chlorophyllmodificationen“, vorhanden, durch welche einzig und allein das sogen. Bandspectrum erzeugt wird. Angenommen, dass die gelben Farbstoffe wirklich an der Entstehung des Bandspectrums unbetheiligt sind, so wird es aus optischen Gründen geradezu zu einer Nothwendigkeit, mehrere grüne Farbstoffe anzunehmen, denn darüber sind wohl so ziemlich alle Beobachter einig, dass sich die sämmtlichen Absorptionerscheinungen, die man an ein und derselben Chlorophylllösung beobachten kann, nachdem man sie mit verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln zerlegt hat, aus einem einzigen Farbstoff nicht herleiten lassen. Natürlich schmiegt sich diese Art der Erklärung den Beobachtungen ebenso gut an, wie die frühere, bei der man die gelben Farbstoffe zu Hülfe nahm, um die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen zu erklären, nur die Bezeichnungsweise muss geändert werden, sofern die Benennung Xanthophyllspectrum für die bekannten Erscheinungen dann unpassend sein würde, wenn diese durch eine dem eigentlichen Chlorophyll nahestehende Modification, nicht aber durch einen (stickstofffreien) gelben Farbstoff erzeugt würden.

##### 5. DIE CHEMISCHEN EIGENSCHAFTEN DER FARBSTOFFE.

Die sämmtlichen grünen Farbstoffe zeigen in den meisten Beziehungen so übereinstimmende Eigenschaften, dass sie hier gemeinsam behandelt werden können, zumal die geringen zu Gebote stehenden Mengen ein tieferes Eindringen in diesen Gegenstand ohnedies vor der Hand nicht gestatteten.

Die grünen Farbstoffe sind bei gewöhnlicher Temperatur feste, zu Pulver leicht zerreibbare Massen, die indess schon bei der Temperatur des kochenden Wassers erweichen und zusammenbacken. Bei höherer Temperatur fangen sie unter gleichzeitiger Zersetzung an zu

schmelzen, unter Ausstossung eigenthümlich riechender Dämpfe, und hinterlassen endlich eine schwer verbrennliche Kohle. In reinem Wasser sind sie vollständig unlöslich, lösen sich dagegen mit schön grüner Farbe, wenn man dem Wasser eine Spur Alkali zufügt. Ebenso sind sie leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer in Benzin. Die alkoholische Lösung wird durch Platinchlorid auch nach Zusatz reichlicher Mengen von Aether nicht gefällt, durch die alkoholischen Lösungen von essigsaurem Kupfer und Blei, sowie durch Eisenchlorid nur theilweise. Die drei letztgenannten Metallsalze fällen dagegen die Farbstoffe aus ihren wässrigen Lösungen vollständig aus. Bei Einwirkung von Salpetersäure verwandeln sich die grünen Farbstoffe anfänglich in braune, schmierige Massen und lösen sich dann zu einer röthlichen Flüssigkeit auf. Beendet man nun sofort das Erhitzen und setzt Wasser zu, so fällt ein gelber, flockiger Körper aus, der äusserlich einige Aehnlichkeit mit den gelben Farbstoffen besitzt. Da diese in der That sauerstoffreicher sind, als die grünen Farbstoffe, so wäre eine Umwandlung der letzteren in die gelben auf diesem Wege nicht undenkbar. Späteren Untersuchungen muss auch dieser Punkt vorbehalten bleiben.

Von den gelben Farbstoffen wurde  $C^{56}H^{90}O^{12}$  (S. 17 u. 23) nur in so geringen Mengen erhalten, dass er fast vollständig zu den wenigen Analysen aufgebraucht wurde. Bezüglich seiner Eigenschaften verweise ich auf die wenigen Bemerkungen S. 17.

Die Farbstoffe  $C^{56}H^{84}O^{16}$  und  $C^{56}H^{88}O^{15}$  (S. 17, 18, 22), welche wenigstens in dem Primula-Chlorophyll in grösster Menge auftreten, sind bei niederen Temperaturen (Winterkälte) spröde Massen, die sich zu einem dunkel orange-rothen Pulver zerreiben lassen, indess genügt bereits hohe Sommertemperatur dazu, beide in eine klebrige, im Aeufseren etwa dunklem Kirschharz ähnliche Masse zu verwandeln. Hierbei zeigt sich, wie bereits früher bemerkt, ganz deutlich insofern ein Unterschied, dass  $C^{56}H^{88}O^{15}$  früher zu erweichen anfängt, als  $C^{56}H^{84}O^{16}$ ; dem entsprechend liegt auch der Schmelzpunkt der letzteren Substanz etwas höher, zwischen 90 und 95°, während der von  $C^{56}H^{88}O^{15}$  bereits zwischen 85 und 90° liegt. Beide Farbstoffe lösen sich leicht in Alkohol und Aether mit gelber Färbung auf, sehr schwer in Benzin. In reinem Wasser sind sie unlöslich, lösen sich dagegen leicht in alkalihaltigem Wasser und werden aus dieser Lösung durch Neutralisiren mit Säuren wieder ausgefällt, ob unver-

ändert, müssen ebenfalls spätere Untersuchungen entscheiden. Die alkoholische oder wässrige alkalische Lösung der Farbstoffe sieht nicht mehr gelb, sondern fast roth aus.

Die alkoholischen Lösungen der Farbstoffe  $C^{56}H^{84}O^{16}$  und  $C^{56}H^{88}O^{16}$  werden durch alkoholische Lösungen von essigsaurem Blei und Kupfer, wenn auch nicht vollständig, gefällt, Eisenchlorid bewirkt keinen Niederschlag. In wässriger, schwach alkalischer Lösung entstehen durch die genannten Metallsalze keine Niederschläge.

Der Farbstoff  $C^{56}H^{80}O^{17}$  (S. 16 und 22) wurde ebenfalls nur in geringen Quantitäten erhalten. Er stellt ein fast mattbraunes Pulver dar, das auf dem Wasserbade nicht einmal erweicht und erst bei höherer Temperatur unter gleichzeitiger Zersetzung schmilzt. In Alkohol ist die Substanz leicht, in Aether und Benzin sehr schwer löslich. Die Lösung sieht im Vergleich mit den vorhergehenden Farbstoffen entschieden röthlich aus.

Die beiden Farbstoffe  $C^{28}H^{44}O^2$  und  $C^{26}H^{52}O^2$  (S. 21, 22 und 23) endlich stellen im fein vertheilten Zustande blassgelbe Pulver dar, die zwischen  $75-76^\circ$  beziehentlich  $80-81^\circ$  zu dunkelrothen Massen schmelzen. Sie lösen sich ziemlich schwierig, reichlicher erst beim Erhitzen in Alkohol, Aether und Benzin, und scheiden sich beim Erkalten aus diesen Lösungen wieder aus. Die Farbe der concentrirteren Lösungen ist goldgelb, sie wird durch Zusatz von etwas Kali ebenfalls etwas dunkler. Durch Metallsalze werden die alkoholischen Lösungen dieser Farbstoffe nicht gefällt. Die Farbstoffe lösen sich weder in reinem Wasser noch in stark alkalischem.

#### 6. UNTERSUCHUNG DER GLYCOSIDAEHNLICHEN SUBSTANZ DES CHLOROPHYLLS.

Die Gründe, welche mich bestimmt haben, auch diesen Stoff mit in den Kreis dieser Untersuchung zu ziehen, habe ich früher (S. 7) auseinander gesetzt. Die Substanz bleibt in Lösung, wenn man die wässrige Lösung des Natriumniederschlags mit schwefelsaurem Kupferoxyd fällt. Man entfernt aus der Lösung zunächst das überschüssige Kupfer durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat des Schwefelkupfers kann dann von unorganischen Substanzen enthalten: freie Schwefelsäure und schwefelsaures Natron. Zur Beseitigung der ersteren wird es mit Barytwasser neutralisirt, von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirt, und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird mit wenig

Wasser aufgenommen und diese Lösung mit einem großen Ueberschuss von Weingeist von 90% versetzt. Der entstehende Niederschlag ist wesentlich schwefelsaures Natron. Das Filtrat von diesem wird nochmals eingedampft, in wenig Wasser gelöst und nochmals mit Alkohol gefällt. Das Filtrat von dieser zweiten Fällung wird wieder eingedampft, auf dem Wasserbade und schließlich über Schwefelsäure getrocknet.

In diesem Zustande stellt die Substanz eine schmierige, syrupartige Masse dar, die selbst bei monatelangem Stehen über Schwefelsäure nicht fest wurde. Die Analyse dieses Präparates ergab:

Angewandt 0,3830 Gr. Substanz,  
Gefunden 0,5992 „ CO<sup>2</sup>; 0,2720 Gr. H<sup>2</sup>O; 0,0163 Gr. Asche.

Das ist procentisch:

		Aschefrei
C	42,63	44,52
H	7,88	8,23
Asche	4,25	—
O	—	47,25

Zur Entfernung des ziemlich bedeutenden Aschegehaltes wurde die trockene Substanz geradezu in Alkohol von 90% gelöst, wobei ein sehr bedeutender Rückstand blieb, die Lösung eingedampft, der Rückstand getrocknet. Derselbe blieb gleichfalls syrupös. Seine Zusammensetzung ergibt sich aus folgenden Analysen:

I Angewandt 0,5507 Gr. Substanz,  
Gefunden 0,3917 „ H<sup>2</sup>O; 0,8460 Gr. CO<sup>2</sup>; 0,0142 Gr. Asche.  
II Angewandt 0,4972 „ Substanz,  
Gefunden 0,3550 „ H<sup>2</sup>O; 0,7695 Gr. CO<sup>2</sup>; 0,0127 Gr. Asche.  
III Angewandt 0,4737 „ Substanz,  
Gefunden 0,3370 „ H<sup>2</sup>O; 0,7284 Gr. CO<sup>2</sup>.  
IV Angewandt 0,5630 „ Substanz,  
Gefunden 0,3985 „ H<sup>2</sup>O; 0,8700 Gr. CO<sup>2</sup>.  
V Angewandt 0,4235 „ Substanz,  
Gefunden 0,2920 „ H<sup>2</sup>O; 0,6523 Gr. CO<sup>2</sup>.

Hieraus folgt:

	I	II	III	IV	V	Aschefreies Mittel
C	41,89	42,22	41,92	42,15	42,01	42,15
H	7,90	7,90	7,89	7,86	7,65	8,04
Asche	2,58	2,55	—	—	—	—

Die Substanz hat also, was den Kohlenstoff anlangt, fast die Zusammensetzung eines Kohlehydrates, unterscheidet sich aber von

diesem durch den viel höheren Wasserstoffgehalt. Sucht man auf Grund des analytischen Befundes nach einer Formel, so ergeben sich deren zwei, als mit diesem am besten übereinstimmend, nämlich  $C^{86}H^{80}O^{30}$  und  $C^{86}H^{80}O^{31}$ . Die folgende Nebeneinanderstellung der gefundenen und berechneten Werthe macht dies übersichtlich:

Gefunden	$C^{86}H^{80}O^{30}$	$C^{86}H^{80}O^{31}$
43,15	43,54	42,85
8,04	8,06	7,93
48,81	48,40	49,22

Die gefundenen Werthe bilden das genaue Mittel der für beide Formeln berechneten. Die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung mit der des Dextrins oder der Stärke springt in die Augen, nur ist der Wasserstoffgehalt viel höher, und somit ist es auch selbstverständlich, dass eine vollständige Ueberführung der Substanz in Zucker durch einfache Säurewirkung unmöglich ist.

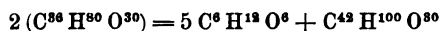
Um zu bestimmen, bis zu welchem Grade die Verzuckerung der Substanz möglich sei, wurde 1,04 Gr. nach vollständigem Austrocknen auf dem Wasserbade in 200 CC Wasser gelöst, von dieser Lösung mehrere Proben zu je 25 CC, enthaltend 0,13 Gr. Substanz, abgemessen, diese mit je 1 CC Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade verschiedene Zeit hindurch erhitzt. Hierauf wurde der erzeugte Zucker mit Hülfe FEHLING'scher Lösung bestimmt, das abgeschiedene Kupferoxydul nach dem Vorschlage MÄRKER's<sup>1</sup> als metallisches Kupfer gewogen. Es wurde nun gefunden:

Nach 30 Minuten	0,0713 Cu
„ 60 „	0,0913 „
„ 90 „	0,1035 „
„ 90 „	0,1045 „
„ 120 „	0,1055 „
„ 150 „	0,1060 „

Die Differenz mindestens der beiden letzten Versuchsergebnisse liegt innerhalb zulässiger Fehlergrenzen, und es war mithin nach Erhitzen von 2 bis  $2\frac{1}{2}$  Stunden das überhaupt erreichbare Maximum der Zuckerbildung eingetreten. Benutzt man einmal, um die Kupfermengen auf Zucker umzurechnen, das alte Verhältniss 220,5 Kupferoxyd oder 176 Kupfer : 100 Zucker (was allerdings nach dem Ergebniss

<sup>1</sup> Chem. Central-Blatt. 1878 S. 584.

neuerer Forschungen nicht ganz erlaubt ist), so berechnen sich aus den in Maximo gefundenen 0,106 Gr. Cu 0,0600 Gr. wasserfreier Zucker  $C^6H^{12}O^6$ , der also aus 0,13 Gr. Substanz durch Säurewirkung entstanden ist. Es ist somit beinahe die Hälfte der fraglichen Substanz Zucker geworden, eine Thatsache, der durch die Gleichung



der rechnungsmäßige Ausdruck verliehen wird. Leider fehlte es mir bis jetzt an Material, den Stoff, vielleicht auch die Stoffe, weiter zu verfolgen, die bei dieser Zersetzung neben Zucker noch auftreten.

Außer den bereits besprochenen Eigenschaften bietet die glycosidähnliche Substanz des Chlorophylls wenig hervorragende Merkmale. Sie dreht die Ebene des polarisirten Lichtes schwach nach rechts; genauere Angaben lassen sich nicht machen, weil die Substanz beim Trocknen auf dem Wasserbade sich dunkel färbt und dann eine so dunkel gefärbte Lösung liefert, dass die Beobachtung etwas dickerer Schichten bereits sehr erschwert ist. Außer in Wasser ist die Substanz auch noch, wenn auch schwierig, löslich in Alkohol von 90%, unlöslich dagegen in absolutem Alkohol und in Aether. Die wässrige Lösung ist weder durch essigsaures Blei noch durch essigsaures Kupfer, noch auch durch Eisenchlorid fällbar. Macht man die mit einem Kupfersalz versetzte Lösung alkalisch, so löst sich der anfangs entstehende Niederschlag im Ueberschufs des Fällungsmittels wieder zu einer schön blauen Flüssigkeit auf, die aber beim Kochen kein Oxydul abscheidet. Die alkoholischen Lösungen der Substanz werden durch die oben genannten Metallsalze gefällt, die Niederschläge lösen sich aber auf Zusatz von Wasser sofort wieder auf.

#### 7. SCHLUSSBEMERKUNGEN.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchung möchte ich in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Das Chlorophyll ist eine verhältnissmäßig hoch reducirte stickstoffhaltige Substanz mit einem Kohlenstoffgehalt von etwa 66 bis 72 und einem Sauerstoffgehalt von 15 bis 24 pCt.

In diesem Satze liegt nur die einzige Voraussetzung verborgen, dass die von mir analysirten Chlorophyllpräparate von dem functionirenden Chlorophyll nicht wesentlich verschieden sind, etwa so verschieden, wie functionirendes Eiweiß vom coagulirten. Unterstützt



wird diese Voraussetzung noch dadurch, dass bei der Herstellung meiner Präparate alle energischer eingreifenden chemischen Operationen vermieden werden konnten, und ferner durch den Vergleich der optischen Eigenschaften (vgl. S. 36).

2. Möglicherweise besteht auch das functionirende Chlorophyll nicht aus einem einzigen grünen Farbstoffe, sondern, entsprechend den Verhältnissen bei den gelben Farbstoffen, aus mehreren. Bei meinen Versuchen wurden wenigstens fünf einander in jeder Beziehung höchst ähnliche grüne stickstoffhaltige Farbstoffe von verschiedener, wie es scheint, bestimmter Zusammensetzung erhalten.

3. Der gelbe Farbstoff, welcher neben dem grünen im Blattgrün vorkommt, ist ein Gemenge mehrerer chemischer Individuen von fettähnlichem Habitus. Zwischen diesen und den grünen Farbstoffen besteht ein Verhältniss derart, dass jedem gelben Farbstoff ein grüner mit demselben procentischen Kohlenstoffgehalt entspricht. Entsteht bei der Bildung gewisser Chlorophyllkörner das Chlorophyll aus Stärke, so ist hierbei ein Reductionsprocess vorauszusetzen, indem die Stärke durch Reduction erst in die gelben Farbstoffe, diese durch weitere Reduction unter gleichzeitiger Stickstoffaufnahme aus dem umgebenden Protoplasma in die grünen Farbstoffe überzugehen haben.

4. Neben den grünen und gelben Farbstoffen trat bei meinen Versuchen noch eine merkwürdige Substanz auf, die bezüglich ihres Kohlenstoffgehaltes fast mit der Stärke übereinstimmt, sich von dieser aber durch einen bedeutend höheren Wasserstoffgehalt unterscheidet, und sich durch Einwirkung verdünnter Säuren theilweise in Zucker überführen lässt. Ob dieser Stoff mit dem Chlorophyll in Verbindung steht, oder blofs zufällig neben den Farbstoffen auftritt, muss vor der Hand dahingestellt bleiben.

Werfen wir nun zum Schluss noch einen Blick auf die Hypothese, von der ich ausgegangen bin. Ich hatte vorausgesetzt, das Chlorophyll könne als erstes aus Kohlensäure und Wasser entstandenes Assimilationsproduct die Muttersubstanz der Stärke sein. Das hiefse, im Lichte der vorstehenden Arbeit betrachtet, es fände bei der Reduction der Kohlensäure zu Chlorophyll gewissermafsen eine Ueberreduction statt, die durch nochmalige Oxydation des Chlorophylls zu Stärke wieder ausgeglichen werden müsste. Nun würde diese Vorstellung selbstverständlich zu so unnöthig verwickelten weiteren Annahmen führen, dass das Schlussresultat bezüglich der

Hypothese vor der Hand mindestens lauten muss: Nicht wahrscheinlich, wenn, wie ich hinzufügen will, die weitere Untersuchung nicht namentlich mit Bezug auf den unter 4 genannten Körper neue Gesichtspunkte eröffnet. Letztere, die weitere Untersuchung, ist bereits insofern angebahnt, als ich schon in diesem Sommer mir durch Verarbeitung eines bedeutenden Quantum von Blättern weiteres Material vorbereitet habe. Mit der Zeit wird es gelingen, auf diesem Wege, soweit es der Methode der chemischen Forschung überhaupt möglich ist, mehr Licht über jene räthselhafte Substanz zu verbreiten, mehr Licht, als die vorstehende erst lückenhafte Untersuchung gebracht hat, vielleicht auch, wenn man billig sein will, auf diesem so neuen und verwickelten Gebiete bringen konnte.

---

# UEBER DIE STAERKEFORMEL UND UEBER STAERKEBESTIMMUNGEN

VON

DR. ROBERT SACHSSE.

Die Formel  $C^6H^{10}O^5$ , durch welche die Zusammensetzung der Stärke gewöhnlich ausgedrückt wird, stimmt auch mit den besten der vorhandenen Stärkeanalysen nur sehr unvollkommen überein. Aus diesem Grunde hat W. NAEGELI<sup>1</sup> statt der genannten die Formel  $C^{36}H^{62}O^{31}$  als passendsten Ausdruck für die procentische Zusammensetzung der Stärke vorgeschlagen. Dieselbe unterscheidet sich von der bisher üblichen, wenn sie versechsfacht wird, nur durch ein Plus von 1 Mol.  $H^2O$ , stimmt aber mit den Resultaten der vorhandenen Analysen besser überein.

Diese wenn auch geringe Umänderung der Stärkeformel hat auch ein analytisches Interesse, da sie bei Bestimmungen auf die Berechnung der Stärke Einfluss hat. Die Bestimmungen der Stärke geschehen bekanntlich in der Weise, dass man die Stärke in Zucker verwandelt, diesen bestimmt und aus seiner Menge die Stärke berechnet. Ist nun die Stärkeformel  $C^6H^{10}O^5$  mit dem Moleculargewicht 162, so rechnen sich 180 Gew.-Thle. Dextrose auf 162 Gew.-Thle. Stärke, oder 100 auf 90 um, ist dagegen die Stärkeformel  $C^{36}H^{62}O^{31}$ , so rechnen sich  $6 \times 180 = 1080$  Gew.-Thle. Dextrose auf 990 Gew.-Thle., oder 108 auf 99 um. Der Unterschied zwischen den beiden Quotienten  $\frac{90}{100}$  und  $\frac{99}{108}$  ist allerdings gering, wird aber dennoch bei Stärkebestimmungen fühlbar, da Differenzen von 1—2 pCt.

---

<sup>1</sup> W. NAEGELI, *Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe*. Leipzig 1874. S. 33 u. 103.

entstehen, je nachdem man den einen oder den anderen zur Rechnung benutzt. Ich habe daher eine Entscheidung zwischen den beiden fraglichen Zahlen dadurch herbeizuführen gesucht, dass ich die Menge der aus einem bestimmten Gewicht Stärke überhaupt erzeugbaren Dextrose genau bestimmte. Es musste hieraus entweder das Verhältniss 100:90 oder 108:99 hervorgehen.

Zur quantitativen Ueberführung der Stärke in Dextrose sind verschiedene Vorschriften gegeben worden, die zu diesem Zweck sämmtlich die Anwendung von Schwefelsäure empfehlen. Die neueste dieser Vorschriften, die von W. PILLITZ<sup>1</sup>, schreibt Einwirkung sehr verdünnter Schwefelsäure, aber im zugeschmolzenen Rohr, bei sehr hoher Temperatur (140°) und während einer sehr langen Zeit (8 Stunden) vor. Der Haupteinwurf gegen diese Methode gründet sich auf die Verwendung zugeschmolzener Röhren, die bei quantitativen Arbeiten keineswegs wünschenswerth erscheint, sowie auf die Schwierigkeit und Umständlichkeit der Operation überhaupt. Es scheint mir nun auffallend, dass man bisher immer der Schwefelsäure als invertirendem Mittel den Vorzug vor allen anderen Säuren eingeräumt hat. Jedem, der sich z. B. mit der Darstellung der Körper der Dextrin-Gruppe nach NÄGELI'S Vorschrift beschäftigt, muss es auffallen, wie ungleich schneller die Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Stärke einwirkt, als Schwefelsäure. Während Stärkekörner mit verdünnter Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung schon nach 2—3 Monaten mit Jod rothgelb werden, d. h. bis auf die Hüllen in Lösung gegangen sind, färbt sich Stärke mit Schwefelsäure von entsprechender Concentration in Berührung nach Jahren noch violett. Ich habe deshalb behufs Umwandlung der Stärke in Dextrose einfach statt der Schwefelsäure Salzsäure von 1,125 sp. G. angewandt.

Meine Vorschrift zur Inversion der Stärke, die ich nachher durch Zahlen belegen werde, ist die folgende: 2,5 — 3 Gr. bei 100—110° getrocknete Stärke werden in einem Kolben mit 200 CC Wasser und 20 CC Salzsäure<sup>2</sup> 3 Stunden lang am Rückflusskühler im lebhaft kochenden Wasserbade erhitzt. Hiernach ist die Umwandlung eine vollkommene, d. h. keine Abänderung des Verhältnisses, welches zwischen Wasser, Säure, Zeit und Wärme besteht, vermag

<sup>1</sup> *Zeitschrift f. analyt. Chemie.* 11. Bd. 1872 S. 54.

<sup>2</sup> Da die von mir angewandte Salzsäure etwa 25 pCt. HCl enthält, so enthalten 20 CC etwa 5 Gr. Die 220 CC des Gemisches sind somit circa 2,5 procentig.

aus einem bestimmten Gewicht Stärke mehr Dextrose zu erzeugen, als bei Einhaltung obiger Regeln erzeugt wird. Die angegebenen Volumina sind indess keineswegs ängstlich genau einzuhalten. Man macht sich einfach an dem Bauch des zur Ausführung dienenden Kolben eine Marke, bis wohin die 200 CC Wasser reichen, spült die Stärke hinein und setzt dann soviel Wasser nach, bis die Marke erreicht ist. Nach Beendigung der Säurewirkung erhält man eine farblose Flüssigkeit, die bei Anwendung von Kartoffelstärke nur noch wenige Milligramme eines festen Rückstandes suspendirt enthält, welcher abfiltrirt und gewogen wird. Diese Theilchen bestehen, wie die mikroskopische Besichtigung zeigt, aus Zellmembranen, wohl auch höchst geringen Mengen stickstoffhaltiger Stoffe. Das Filtrat von diesem Rückstande wird mit Kali neutralisirt auf 500 CC gebracht und ist nun zur Bestimmung fertig. Die Bestimmungen geschahen anfangs sowohl nach dem FEHLING'schen Verfahren (gewichtsanalytisch) als nach meiner Quecksilbermethode,<sup>1</sup> später, als sich die Uebereinstimmung beider Methoden zeigte, nur nach der letzteren.

Die angewandte Kartoffelstärke enthielt 0,21 pCt. Aschenbestandtheile in der trockenen Substanz. Bei 100—110° getrocknet verloren die verschiedenen Proben folgende Mengen Wasser in Procenten der lufttrockenen Substanz:

17,3 17,7 17,8 17,7 18,0 17,6 17,9 17,8 17,8.

Ich fand beim Trocknen keine Schwierigkeit, worüber anderwärts<sup>2</sup> geklagt wird. Die Wasserbestimmungen schneiden sehr scharf ab, so dass man über den Zeitpunkt, wann alles Wasser entwichen ist, keineswegs in Unsicherheit bleibt.

Ich gehe nun zur Mittheilung der Beleganalysen über:

1. Angewandt 2,8545 trockene Stärke, nach der Inversion blieb ein Rückstand von 0,009 = 0,3 pCt. Von dem auf 500 CC gebrachten Filtrat gaben:

18 CC	0,2472 Gr.	CuO	=	0,1121 Gr.	Dextrose
18 „	0,2476 „	„	=	0,1123 „	„
18 „	0,2460 „	„	=	0,1115 „	„
		• Mittel		0,11197 Gr.	Dextrose

oder 3,1103 Gr. in 500 CC.

<sup>1</sup> Vgl. *Sitzungsber. d. Naturforsch. Gesellschaft zu Leipzig*. 3. Jahrg. 1876 S. 17, 4. Jahrg. 1877 S. 22.

<sup>2</sup> Vgl. NÄGELI, *Stärkegruppe* S. 33.

Zur Reduction von 40 CC der Quecksilberlösung wurden bei zwei Versuchen übereinstimmend verbraucht:

21,6 CC; 21,6 CC.

Da dieses Volumen demnach 0,1342 Gr. Dextrose enthält, so sind in 500 CC enthalten 3,1065 Gr. Dextrose, was mit der obigen mit Hülfe des FEHLING'schen Verfahrens gefundenen Zahl sehr nahe übereinstimmt (Differenz nur 0,0038). Ich benutze daher das Mittel beider Zahlen 3,1084 Gr. Dextrose in 500 CC, zur weiteren Berechnung. Rechnet man diese Zahl auf Stärke um, so erhält man die Werthe 2,8493 Gr. oder 2,7975 Gr., je nachdem man bei der Berechnung die Formel  $C^{36}H^{62}O^{31}$  oder  $C^6H^{10}O^5$  zu Grunde legt, oder procentisch und mit Hinzunahme des unlöslichen Rückstandes und der Asche:

99,8 pCt. $C^{36}H^{62}O^{31}$	98,0 pCt. $C^6H^{10}O^5$
0,3 „ Rückstand	0,3 „ Rückstand
0,2 „ Asche	0,2 „ Asche
<u>100,3</u>	<u>98,5</u>

2. Angewandt 2,6215 Gr. Stärke. Unlöslicher Rückstand 0,008 = 0,3 pCt. 40 CC der Quecksilberlösung = 23,5 CC der auf 500 CC gebrachten Zuckerlösung, das ist 2,8553 Gr. Dextrose oder 2,6173 Gr.  $C^{36}H^{62}O^{31}$  oder 2,5698  $C^6H^{10}O^5$ , procentisch:

99,8 $C^{36}H^{62}O^{31}$	98,0 $C^6H^{10}O^5$
0,3 Rückstand	0,3 Rückstand
0,2 Asche	0,2 Asche
<u>100,3</u>	<u>98,5</u>

3. Angewandt 2,5725 Gr. Stärke. Rückstand 0,0065 = 0,25 pCt. 40 CC Quecksilberlösung = 24,0 CC Zuckerlösung. Hieraus:

99,4 $C^{36}H^{62}O^{31}$	97,7 $C^6H^{10}O^5$
0,25 Rückstand	0,25 Rückstand
0,2 Asche	0,2 Asche
<u>99,85</u>	<u>98,15</u>

4. Angewandt 2,7695 Gr. Stärke. Rückstand 0,0055 = 0,2 pCt. 40 CC = 22,3 CC Zuckerlösung. Hieraus:

99,4 $C^{36}H^{62}O^{31}$	97,6 $C^6H^{10}O^5$
0,2 Rückstand	0,2 Rückstand
0,2 Asche	0,2 Asche
<u>99,8</u>	<u>98,0</u>

5. Angewandt 2,6985 Gr. Stärke. Rückstand 0,0085 = 0,3 pCt. 40 CC = 22,9 CC Zuckerlösung. Hieraus:

99,4 C <sup>36</sup> H <sup>62</sup> O <sup>31</sup>	97,5 C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup>
0,3 Rückstand	0,3 Rückstand
0,2 Asche	0,2 Asche
<u>99,9</u>	<u>98,0</u>

6. Angewandt 2,8445 Gr. Stärke. Rückstand 0,0055 = 0,2 pCt. 40 CC = 21,8 CC Zuckerlösung. Hieraus:

99,2 C <sup>36</sup> H <sup>62</sup> O <sup>31</sup>	97,4 C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup>
0,2 Rückstand	0,2 Rückstand
0,2 Asche	0,2 Asche
<u>99,6</u>	<u>97,8</u>

7. Bei den folgenden Bestimmungen wurde die Wägung des unlöslichen Rückstandes unterlassen. Ich gebe hier nur die procentischen Werthe, wie sie sich je nach den verschiedenen Stärkeformeln berechnen:

1. 99,4 C <sup>36</sup> H <sup>62</sup> O <sup>31</sup>	97,6 C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup>
2. 99,3 „	97,5 „
3. 99,2 „	97,4 „

Endlich gebe ich noch einige Bestimmungen, bei welchen die früher angegebene Vorschrift zur Inversion variirt wurde. Es ist hieraus zu ersehen, dass ein Abweichen von derselben theils schädlich, theils unnöthig ist.

8. Angewandt 2,8565 Gr. Stärke. Zwei Stunden am Rückflusskühler mit 200 CC Wasser und 20 CC Salzsäure erhitzt. 40 CC = 22,0 CC Zuckerlösung. Hieraus:

$$97,8 \text{ C}^{36} \text{ H}^{62} \text{ O}^{31}; 96,1 \text{ C}^6 \text{ H}^{10} \text{ O}^5.$$

9. Angewandt 2,6465 Gr. Stärke. Drei Stunden mit 10 CC Salzsäure und 200 CC Wasser im Wasserbade erhitzt. 40 CC = 24,2 CC Zuckerlösung. Hieraus:

$$96,0 \text{ C}^{36} \text{ H}^{62} \text{ O}^{31}; 94,3 \text{ C}^6 \text{ H}^{10} \text{ O}^5.$$

10. Angewandt 2,7425 Gr. Stärke. Vier Stunden mit 10 CC Salzsäure und 200 CC Wasser im Wasserbade erhitzt. 40 CC = 22,6 CC Zuckerlösung. Hieraus:

$$99,2 \text{ C}^{36} \text{ H}^{62} \text{ O}^{31}; 97,4 \text{ C}^6 \text{ H}^{10} \text{ O}^5.$$

11. Angewandt 2,7445 Gr. Stärke. Mit 20 CC Salzsäure und 200 CC Wasser 2 Stunden im Wasserbade erhitzt, dann noch  $\frac{1}{2}$  Stunde über freiem Feuer am Rückflusskühler lebhaft gekocht. 40 CC = 22,6 CC Zuckerlösung. Hieraus:

$$99,2 \text{ C}^{36} \text{ H}^{62} \text{ O}^{31}; 97,4 \text{ C}^6 \text{ H}^{10} \text{ O}^5.$$

12. Angewandt 2,8015 Gr. Stärke. Mit 20 CC Salzsäure und 200 CC Wasser 4 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Lösung war in diesem Falle deutlich gelblich. Der Rückstand betrug 0,0185 = 0,66 pCt. 40 CC = 22,5 CC Zuckerlösung. Hieraus:

97,5	$C^{36}H^{62}O^{31}$	95,8	$C^6H^{10}O^5$
0,66	Rückstand	0,66	Rückstand
0,2	Asche	0,2	Asche
98,36		96,66	

Wie aus den vorstehenden Analysen erhellt, ist das Verhältniss der aus der Stärke entstehenden Dextrose zu jener unter allen Umständen wie 108:99, d. h. man erhält richtige Resultate, wenn man die Dextrose auf die Stärkeformel  $C^{36}H^{62}O^{31}$  umrechnet, während andererseits bei Benutzung der Formel  $C^6H^{10}O^5$  immer eine unerklärliche 1—2 pCt. betragende Differenz bleibt. Unter diesen Umständen und namentlich auch mit Berücksichtigung der eingangs dieses Aufsatzes erwähnten Thatsache, dass von den vorhandenen besten Stärkeanalysen keine befriedigend auf die Formel  $C^6H^{10}O^5$ , wohl aber viele auf die Formel  $C^{36}H^{62}O^{31}$  passen, wird es zweckmässig sein, die alte Stärkeformel aufzugeben und in Zukunft die von NÄGELI zuerst aufgestellte Formel  $C^{36}H^{62}O^{31}$  als richtigsten Ausdruck der Zusammensetzung der Stärke gelten zu lassen, namentlich die letztere auch bei analytischen Arbeiten der Berechnung zu Grunde zu legen.

Zum Schluss dieses Aufsatzes füge ich noch eine andere Bemerkung bei: Rührt man Stärke, die bei 100—110° entwässert worden ist, nach dem vollständigen Erkalten mit etwa so viel Wasser zusammen, dass ein dünner Brei entsteht, so bemerkt man schon durch das Gefühl eine sehr kräftige Wärmeentwicklung. Stellt man ein Thermometer in die Masse, so steigt dasselbe von etwa 15° bis 40° und darüber. Nun wird zwar leicht beim Eindringen von Wasser in trockene poröse Körper eine Temperaturerhöhung von einigen Graden erzeugt, auch wenn an chemische Wirkung nicht zu denken ist, eine so bedeutende Temperaturerhöhung, wie sie an der Stärke zu beobachten ist, dürfte sich indess wohl kaum auf derartige Ursachen zurückführen lassen, sondern eher die Vermuthung einer zwischen Stärke und Wasser stattfindenden chemischen Verbindung rechtfertigen. Lufttrockene Kartoffelstärke enthält, wie die oben angeführten Wasserbestimmungen ausweisen, im Durchschnitt 17,7 pCt. Wasser. Nimmt man dieses Wasser als chemisch gebundenes an, wofür die Wärmeentwicklung bei seiner Aufnahme spricht, so würde dies fast genau einem Hydrat  $C^{36}H^{62}O^{31} \cdot 12H^2O$  entsprechen, welches gerade 17,9 pCt. Wasser fordert.



# UEBER EINIGE CHEMISCHE VORGAENGE BEI DER KEIMUNG

VON

DR. OSKAR KELLNER.<sup>1</sup>

Eine umfassende Untersuchungsreihe über die Mengenverhältnisse der in den einzelnen Theilen der Haferpflanze während verschiedener Entwicklungsperioden enthaltenen Bestandtheile hatte ARENDT<sup>2</sup> im Sommer 1858 zu der Ueberzeugung geführt, dass gewisse Mineralsubstanzen der Pflanze eine grofse Wanderungsfähigkeit besitzen, und er bemühte sich in Folge dessen, etwas Näheres über die Menge der gelösten anorganischen Mineralbestandtheile zu erfahren.<sup>3</sup> Für diese Untersuchungen standen ihm jedoch nur noch reife Pflanzen zur Verfügung, welche in getrocknetem Zustande mit Wasser extrahirt wurden. Auf diesem Wege liefsen sich kaum der Wirklichkeit entsprechende Resultate erwarten, indem durch das Trocknen, insbesondere der in löslichem Zustande vorhandenen Eiweifssubstanzen, einzelne Aschenbestandtheile in einen Zustand übergehen, in welchem sie von Wasser nicht mehr aufgenommen werden.

Ein geeigneterer Weg für derartige Untersuchungen bot sich mir in dem SACHSSE'schen Verfahren<sup>4</sup>, welches es ermöglicht, einzelne Samenarten und Pflanzentheile, insbesondere von Leguminosen, durch einfache Filtration von ihren löslichen Bestandtheilen zu trennen,

---

<sup>1</sup> *Inaugural-Dissertation der Universität Leipzig* aus dem Jahre 1874, vom Verfasser umgearbeitet und durch einige neuere Beobachtungen ergänzt.

<sup>2</sup> ARENDT, *Das Wachsthum der Haferpflanze*. Leipzig 1859.

<sup>3</sup> *Ebendasselbst* S. 167.

<sup>4</sup> *Landwirthschaftl. Versuchs-Stationen*. Bd. XVII. 1874 S. 92.

und zwar unter Zuhülfenahme nur solcher Lösungsmittel, die auch der Pflanze vom ersten Momente ihrer Entwicklung an zu Gebote stehen. Indem ich mich der Ausführung der angedeuteten Untersuchungen unterzog, erschien es mir vortheilhaft, zunächst nur Samen und Keimpflanzen auf ihren bestimmten Gehalt an löslichen Bestandtheilen zu prüfen. In diesen Entwicklungszuständen enthalten die Pflanzen ja sämmtliche, für eine gewisse Lebensdauer nothwendigen Stoffe, deren Verbrauch und Verarbeitung sich im Laufe der Vegetation vermuthlich in Veränderungen der Löslichkeitsverhältnisse aussprechen musste. Es handelte sich demnach bei den folgenden Versuchen zuerst um die Fragen, in wie weit die im Samen aufgespeicherten Bestandtheile beim Quellen löslich werden, und wie sie sich unter demselben Gesichtspunkte bei der weiteren Entwicklung des Embryos neben einander verhalten. Nicht unwahrscheinlich war es, dass auf Grund solcher Bestimmungen sich einige neue Gesichtspunkte in Bezug auf die Wanderung der Mineralstoffe ergeben würden.

Als Object der Untersuchung dienten die Samenkörner einer englischen Zuchtvarietät von *Pisum sativum*, von denen ein größerer Vorrath während der ganzen Dauer der Bestimmungen in einer geräumigen Flasche gut verschlossen gehalten wurde. Um vor Schwankungen des Materials vollkommen geschützt zu sein, wurden von Zeit zu Zeit Trockensubstanzbestimmungen vorgenommen, durch welche festgestellt wurde, dass die Erbsen während der ganzen Versuchsdauer dieselbe Menge hygroskopischen Wassers enthielten. Eine Bausch-Analyse der Samenkörner bezüglich ihrer Mineralsubstanzen wurde in der Weise ausgeführt, dass die verkohlte Masse eines Quantums fein gemahlener Erbsen nach mehrfachem Ausziehen mit verdünnter Salzsäure und Nachspülen mit Wasser durch Glühen vollständig weiß gebrannt und mit dem Auszuge eingedampft wurde; nach Abscheidung der Kieselsäure, des Eisens, des Kalkes und der Magnesia auf gewöhnlichem Wege musste die Lösung der Alkalien zur Zerstörung der überschüssigen Oxalsäure zu wiederholten Malen mit Königswasser eingedampft werden, damit die Phosphorsäure durch essigsaures Uranoxyd ungehindert abgeschieden werden konnte; dabei wurde, um Verluste an Alkalien zu vermeiden, das Uransalz vorsichtig nur bis zu geringem Ueberschuss zugesetzt; nach dessen Entfernung konnten die Alkalien als schwefelsaure Salze gewogen und aus der

Menge der Schwefelsäure das Verhältniss von Kali und Natron berechnet werden. Phosphor und Schwefel wurden nach dem Vorgange von ARENDT<sup>1</sup> bestimmt.

Die Feststellung der löslichen Bestandtheile geschah mit Samen, die bis zu einer bestimmten Entwicklungsstufe vorgeschritten waren, und zwar:

1. nach dem vollständigen Aufquellen der Körner in Wasser; nach 40—48stündigem Quellen war dies erreicht;
2. in dem Zustande, in welchem die Hauptwurzel sich stark entwickelt hatte, das erste Stengelglied sich aber noch zwischen den Cotyledonen befand; nach 5tägigem Keimen waren die Körner in der Regel in diesem Zustande;
3. zu dem Zeitpunkte, in welchem die erste Endknospe sich zu entfalten begann und Nebenwurzeln angesetzt hatten; gewöhnlich waren die Keimpflanzen nach 10 Tagen soweit vorgeschritten.

Ein bestimmtes Quantum sorgfältig ausgelesener Erbsen wurde nun je nach dem Quellen, oder nachdem die gequollenen Körner auf einem Netz von Gaze bis zu einer der beiden letztgenannten Perioden sich entwickelt hatten, vollständig nebst den Samenlappen gerieben, so dass alle Zellen zerquetscht und auch die Samenschalen nicht mehr sichtbar waren. Der so erhaltene Brei wurde zur Extraction mit einem bestimmten Volumen Wasser, je 500 CC auf 10 Gr. Erbsen, übergossen, und dabei stets der Quellerückstand und das Wasser, in welches die Würzelchen der Keimpflanzen unter dem Gaze-Netz eingetaucht hatten, mit in Anwendung gebracht. Nachdem durch diesen Aufguss  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunde ein rascher Strom reiner Kohlensäure geleitet worden war, konnte er sehr bequem und rasch filtrirt werden. Ein abgemessener Theil des Filtrates, zumeist  $\frac{4}{5}$  der angewandten Menge Wassers, wurde für die betreffende Bestimmung verwandt. Sollten die in Lösung gegangenen Mineralbestandtheile ermittelt werden, so wurde eingedampft, und der Rückstand in der bezüglich der Bauschanalyse angegebenen Weise weiter behandelt. Für den Fall, dass Phosphor und Schwefel bestimmt werden sollten, konnte das Filtrat schon während des Eindampfens mit concentrirter Salpetersäure versetzt werden. Handelte es sich darum, die im Filtrate vorhandenen stickstoffhaltigen Bestandtheile zu ermitteln, so wurde

<sup>1</sup> ARENDT, *Haferpflanze*. S. 30.

in einem Theile desselben, in der Regel in 400 CC, durch einmaliges Aufkochen das gelöste Eiweiß abgeschieden, auf einem Filter gesammelt und bei 100° C. bis zu constantem Gewichte getrocknet. Die von dem Eiweiß ablaufende Flüssigkeit wurde in einem sogen. HOFMEISTER'schen Glasschälchen eingedampft, mit Natronkalk pulverisirt und verbrannt. Hierdurch wurde die Menge des in löslichen Verbindungen, nicht als Eiweiß vorhandenen Stickstoffs erhalten. In den weiter unten folgenden Tabellen ist dieser Theil des Stickstoffs kurzweg als löslicher Stickstoff bezeichnet. Zur Bestimmung der Gesamt-Menge der löslichen Bestandtheile wurden 50 CC des ursprünglichen Filtrates in einem Glasschälchen verdampft, und der Rückstand so lange getrocknet, bis mehrere Wägungen übereinstimmten.

Die folgenden Tabellen enthalten nun die gesammten Mineralstoffe, resp. den löslichen Theil derselben und zwar von je 100 Gr. lufttrockenen Erbsen an:

A. Aschengehalt der Erbsen:

	Analyse	
	Nr. 1.	Nr. 2.
Eisenoxyd	0,013	0,012
Kalk	0,100	0,096
Magnesia	0,161	0,166
Kali	1,030	1,009
Natron	0,010	0,012
Kieselsäure	0,021	0,019
Phosphorsäure	0,816	0,824
Schwefel	0,472	0,485

B. Lösliche Bestandtheile am Schluss der 1. Periode:

	Analyse		
	Nr. 1.	Nr. 2.	Nr. 3.
Eisenoxyd	0,003	0,004	—
Kalk	0,066	0,069	—
Magnesia	0,116	0,109	—
Kali	1,009	0,987	—
Natron	0,004	0,004	—
Kieselsäure	0,005	0,005	—
Phosphorsäure	0,726	0,701	—
Schwefel	0,463	0,455	—
Eiweiß	1,492	1,747	1,706
Lösl. Stickstoff	0,748	0,688	0,702
Gesamt-Lösliches	15,488	16,205	16,024

## C. Lösliche Bestandtheile am Schluss der 2. Periode:

	Analyse Nr. 1.	Analyse Nr. 2.	Analyse Nr. 3.
Eisenoxyd	0,005	0,005	—
Kalk	0,064	0,066	—
Magnesia	0,116	0,115	—
Kali	0,998	0,981	—
Natron	0,008	0,005	—
Kieselsäure	0,007	0,007	—
Phosphorsäure	0,698	0,686	—
Schwefel	0,430	0,436	—
Eiweifs	1,820	1,942	1,846
Lösl. Stickstoff	0,764	0,743	0,778
Gesammt-Lösliches	17,624	18,064	17,913

## D. Lösliche Bestandtheile am Schluss der 3. Periode:

	Analyse Nr. 1.	Analyse Nr. 2.	Analyse Nr. 3.
Eisenoxyd	0,005	0,006	—
Kalk	0,054	0,053	—
Magnesia	0,111	0,119	—
Kali	0,970	0,940	—
Natron	0,004	0,003	—
Kieselsäure	0,007	0,007	—
Phosphorsäure	0,683	0,662	—
Schwefel	0,310	0,325	—
Eiweifs	2,571	2,743	2,424
Lösl. Stickstoff	1,049	0,984	0,966
Gesammt-Lösliches	20,669	20,456	19,750

Bei einer Vergleichung dieser Tabellen stellt es sich heraus, dass die organischen Verbindungen in Folge vitaler Vorgänge bis zu den betrachteten Entwicklungsperioden immer mehr und mehr in Umlauf gesetzt werden, sei es nun, dass sie nur löslich gemacht, oder zum Theil erst gebildet werden. Die Magnesia zeigt zu allen Zeitpunkten eine gleiche Löslichkeit, während Kalk, Kali und Phosphorsäure offenbar successive unlöslich werden. Eine solche Veränderung des lösungsfähigen Zustandes der Mineralsubstanzen wäre nur dann möglich, wenn sie in unlösliche organische Verbindungen eingeführt würden, mit alleiniger Ausnahme der Phosphorsäure, die ja auch in unlösliche anorganische Salze übergehen könnte. Alle anderen Verbindungsformen müssten sich sonst bei dem beschriebenen

Verfahren der Extraction in der grossen Menge kohlensäurehaltigen Wassers gelöst haben.

Die beobachtete Abnahme des löslichen Schwefels führte mich darauf, zu verfolgen, wie sich die präformirte Schwefelsäure während der Keimung verhält. Ich versuchte, die Menge der Schwefelsäure in dem Wasserextracte aus den verschieden entwickelten Keimlingen zu ermitteln, indem ich mit Barytwasser ausfällte, den Niederschlag mit kohlensaurem Natron schmolz, alsdann mit Wasser auslaugte und mit Chlorbarium aus der angesäuerten Lösung die Schwefelsäure fällte. Auf diesem Wege glaubte ich eine Abnahme der Schwefelsäure, eine Reduction derselben, während der Keimung beobachtet zu haben.

Veranlasst durch den von E. SCHULZE<sup>1</sup> später erbrachten Nachweis, dass bei Lupinen mit der bei der Keimung erfolgenden Zersetzung der Eiweisssubstanzen eine Vermehrung der Schwefelsäure Hand in Hand geht, habe ich meine früheren Untersuchungen wiederholt und muss auf Grund derselben die Resultate des genannten Forschers bestätigen. Das in meiner ersten Arbeit eingeschlagene Verfahren zur Bestimmung der Schwefelsäure konnte einzig und allein zu dem unrichtigen Ergebniss Veranlassung gegeben haben. Bei einer genauen Wiederholung jener früheren Bestimmungen fand ich denn auch, dass die sehr geringe Menge der hierbei überhaupt vorhandenen Schwefelsäure durch gleichzeitig ausgefällte organische Substanzen während des Schmelzens mit kohlensaurem Natron theilweise reducirt wird. Bei dem Ansäuern des gelösten Theiles der Schmelze lässt sich ein deutlicher Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrnehmen, und die Reaction auf Bleipapier machte das Vorhandensein dieses Gases unzweifelhaft.

Da die von mir eingehaltene Methode der Schwefelsäurebestimmung bereits während meiner früheren Arbeit mir nicht ganz zuverlässig erschien, so suchte ich zu erfahren, ob die bei der Schwefelsäure erstlich gefundenen Resultate im Einklang stünden mit dem Verhalten anderer Säuren im keimenden Samen. Die Salpetersäure erschien wegen ihrer leichteren Zersetzbarkeit hierzu besonders geeignet zu sein, um so mehr noch, als die von TIEMANN verbesserte SCHLÖSING'sche Methode ihrer quantitativen Bestimmung grosse Zuverlässigkeit besitzt.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Landwirthschaftliche Jahrbücher*. 5. Bd. 1876 S. 821.

<sup>2</sup> *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*. 6. Jahrg. 1873 S. 1041.

Da die Salpetersäure im Samen selbst nicht enthalten ist, musste sie demselben erst gegeben werden. Dies geschah dadurch, dass ein bestimmtes Quantum Erbsen in einer Lösung von Kalisalpeter zum Quellen gebracht wurde, wobei die Samenkörner mit dem Wasser zugleich einen Theil des Salzes aufsaugen.<sup>1</sup> Die Salpeterlösung enthielt bei sämtlichen Versuchen in 1000 Gr. Wasser 5 Gr. des Salzes. Nach 48stündigem Quellen wurde der Rückstand abgegossen, die Erbsen durch wiederholtes Abspülen von der anhängenden Lösung befreit und, wenn sie nicht sofort auf ihren Gehalt an Salpetersäure geprüft werden sollten, zum Keimen gebracht. Entweder nach dem Quellen oder zu einer späteren Periode wurden die Samenkörner in der oben angegebenen Weise extrahirt, vor dem Durchleiten von Kohlensäure indessen einmal aufgeköcht, damit aller Salpeter in Lösung ging. Das Filtrat hiervon musste nun, bevor die Bestimmung der Säure sich vornehmen liefs, auf ein geringeres Volumen gebracht und von dem grössten Theil der gelösten organischen Substanzen befreit werden. Es wurde daher zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch mehrfaches Auskochen mit Wasser vollständig ausgezogen. Erst dieses Extract konnte nach dem SCHLÖSING'schen Verfahren analysirt werden, indem sonst bei Gegenwart von viel schleimigen organischen Massen das Austreiben der Luft aus dem Apparate stets mit starkem und plötzlichem Aufschäumen und Uebersteigen der Flüssigkeit verbunden ist.<sup>2</sup> Von grösster Wichtigkeit war es, alle diese Operationen möglichst schnell hintereinander vorzunehmen, weil in dem wässrigen Extract des Samens sehr leicht Gährung eintritt, und die salpetersauren Salze zerstört werden. Schon nach 2tägigem Stehenlassen war in einer solchen Flüssigkeit keine Spur von Salpetersäure mehr vorhanden.

Es wurden gewöhnlich 5, resp. 10 Gr. Erbsen mit 20, resp. 40 CC der Salpeterlösung, welche also 0,0534, resp. 0,1068 Gr.  $\text{NO}^5$  enthielten, übergossen, und die Menge der Salpetersäure im Quellerückstand und nach bestimmten Zeiten im Samen ermittelt. Es fanden sich bei einer berechneten Anwendung von 40 CC Salpeterlösung und 10 Gr. Erbsen:

<sup>1</sup> KNOP, *Der Kreislauf des Stoffs*. Leipzig 1868. Bd. II, S. 204.

<sup>2</sup> Am besten gelingen diese Bestimmungen, wenn man eine heifs gesättigte Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure anwendet.

## I. Nach 48stündigem Quellen:

im Quellerückstande:	im Samen:
1. 0,0840 Gr. NO <sup>5</sup>	0,0178 Gr. NO <sup>5</sup>
2. 0,0823 „ „	0,0172 „ „
3. 0,0829 „ „	0,0180 „ „
4. 0,0840 „ „	0,0171 „ „
5. 0,0836 „ „	0,0171 „ „
6. 0,0844 „ „	0,0185 „ „

## II. Nach 1tägigem Keimen:

im Quellerückstande:	im Samen:
1. 0,0832 Gr. NO <sup>5</sup>	0,0098 Gr. NO <sup>5</sup>
2. 0,0842 „ „	0,0098 „ „
3. 0,0840 „ „	0,0090 „ „
4. 0,0835 „ „	0,0098 „ „
5. 0,0844 „ „	0,0094 „ „
6. 0,0840 „ „	0,0095 „ „

## III. Nach 2tägigem Keimen:

im Quellerückstande:	im Samen:
1. 0,0840 Gr. NO <sup>5</sup>	0,0032 Gr. NO <sup>5</sup>
2. — „ „	0,0048 „ „
3. — „ „	0,0039 „ „
4. — „ „	0,0060 „ „
5. — „ „	0,0045 „ „

Es ist demnach an Salpetersäure verschwunden nach:

48stündigem Quellen:	1tägigem Keimen:	2tägigem Keimen:
1. 0,0050 Gr.	0,0138 Gr.	0,0196 Gr.
2. 0,0073 „	0,0128 „	0,0180 „
3. 0,0059 „	0,0138 „	0,0189 „
4. 0,0055 „	0,0135 „	0,0168 „
5. 0,0052 „	0,0130 „	0,0183 „
6. 0,0039 „	0,0133 „	— „

Hierzu ist noch zu bemerken, dass der Quellerückstand der Erbsen, welche 2 Tage gekeimt hatten, nicht mehr bestimmt, sondern für denselben die Durchschnittszahl der Bestimmungen unter I und II angenommen wurde.

Auch nach 3, 4 und 5tägigem Keimen wurden Erbsen, die in Salpeterlösung gequollen waren, untersucht und in den meisten Fällen eine geringe Quantität Gas erhalten, welche als Stickoxyd betrachtet,



ungefähr 0,001 — 0,0025 Gr.  $\text{NO}^5$  entsprochen hätte. Es ist möglich, dass dieses Gas Stickoxyd gewesen und aus einem Reste von Salpeter stammte, welcher von den Schalen der Erbsen mechanisch aufgesogen und bis zur Extraction festgehalten worden war; möglich aber auch, dass der Methode dieser unbedeutende Fehler anhaftet. In allen Fällen betrug der Gasrückstand so wenig, dass er nicht näher untersucht werden konnte.

Da das vegetabilische Zellgewebe im Stande ist, Mineralsalze zu zerlegen und Säure und Basis in einem anderen Verhältniss aufzunehmen, als diese in einem Salze enthalten sind,<sup>1</sup> so könnte man gegen die Resultate der Bestimmungen noch den Einwand erheben, dass, wenn der Samen aus dem ihm gebotenen Kalisalz die freie Säure abzuscheiden vermag, letztere sich während des Eindampfens und Kochens verflüchtigen müsste, und die Abnahme derselben sich auf diesem Wege erklären liesse. Obwohl eine Zerlegung des Salpeters nach dieser Seite hin sich schwerlich erwarten lässt, wurden doch bei mehreren der angeführten Bestimmungen sowohl dem Quellerückstande, als auch dem Wasser, in welches die Keimpflanzen ihre Würzelchen eingetaucht hatten, und das mit zur Analyse gelangte, einige Tropfen einer salpetersäurefreien Basis zugefügt und stets dieselben obigen Resultate erhalten.

Es ist durch diese Versuche zur Genüge bewiesen, dass auch die Salpetersäure in Berührung mit der sich energisch oxydirenden Substanz des in Entwicklung begriffenen Samens nicht zu bestehen vermag, dass sie zerlegt und in andere Verbindungsformen übergeführt wird.

Hierbei erschien es kaum zweifelhaft, dass bei einer wirklich vor sich gehenden Reduction der Sauerstoff der Salpetersäure sich an der Bildung von Kohlensäure und Wasser mit betheiligen und in Folge dessen die Athmung beschleunigen müsste. Es liefs sich dies um so eher annehmen, als schon TH. DE SAUSSURE fand,<sup>2</sup> dass die blofse Dichtigkeit des Sauerstoffs eine energischere Oxydation in jungen Keimpflanzen bewirkte, indem dieselben in reinem Sauerstoff in gleichen Zeiten sehr viel mehr Kohlensäure entwickelten, als in atmosphärischer Luft.

<sup>1</sup> KNOP, *Kreislauf des Stoffs*. Bd. II, S. 204 ff.

<sup>2</sup> TH. DE SAUSSURE, *Rech. chimiques s. l. végétation*. Paris 1804 S. 11.

Um also zu entscheiden, ob die Reduction der Salpetersäure mit einer Beschleunigung der Kohlensäurebildung verknüpft ist, mussten zwei Versuchsreihen angestellt und in der einen die Quantität Kohlensäure ermittelt werden, welche der Same unter gewöhnlichen Verhältnissen, in der anderen diejenige, welche er während und nach der Aufnahme von Salpeter ausathmet. Für beide Fälle waren genau dieselben äusseren Bedingungen, eine gleiche Zufuhr von Wärme, Licht, Feuchtigkeit und Luft einzuhalten.

Obwohl DE SAUSSURE fand, dass unter ganz gleichen Bedingungen die Menge der ausgeathmeten Kohlensäure dem Gewicht des Samens proportional sei, konnten doch nicht verschiedene Gewichtsmengen von Erbsen, besonders aber nicht Individuen von verschiedener Grösse, in Anwendung gebracht werden, da man das betreffende Gesetz vielfach anzweifelt. Um daher die Fehler bei dem unbedingt nothwendigen Gebrauche der SAUSSURE'schen Regel möglichst zu eliminiren, wurde die grösste Sorgfalt auf die Auswahl gleich grosser Samenkörner verwandt. Es liess sich bei geringer Mühe auch erreichen, dass z. B. das Gewicht von je 27 Körnern, welche in zwei Versuchsreihen gleichzeitig zur Entwicklung gelangten, nur um wenige Milligramme schwankte. Die Erbsen wurden bei Ausführung der Versuche in gleicher Anzahl in zwei kleine Kolben von gleichem Rauminhalt gebracht und mit 20 CC der Salpeterlösung, beziehentlich einem gleichen Volumen Wasser übergossen, damit die Menge der in beiden Fällen von der Flüssigkeit absorbirten Kohlensäure für beide Bestimmungen gleich blieb und nicht in Betracht gezogen zu werden brauchte. Jeder der beiden Kolben war mit je zwei mit einem bestimmten Quantum titrirten Barytwassers gefüllten Cylindern, in denen die Absorption der ausgeathmeten Kohlensäure erfolgte, verbunden. Durch die beiden Reihen von Gefässen, welche zuletzt auch mit einander in Verbindung gesetzt wurden, konnte mit Hülfe einer BUNSEN'schen Wasserluftpumpe ein langsamer Strom von Luft geleitet werden, welcher durch 5 Uförmige, mit Aetzkali gefüllte Röhren von seiner Kohlensäure völlig befreit, durch eine Flasche mit klarem Barytwasser in den Apparat eintrat und so regulirt wurde, dass durch ein Rohr von 5 Millimeter Weite 100—120 Blasen in der Minute hindurch gingen.

Nach jedesmaligem 48stündigen Quellen wurden die Erbsen von ihren Quellrückständen befreit, gut abgespült, zwischen Fließpapier

getrocknet und in zwei bereit gehaltene trockene Kolben gebracht, die ihrerseits sofort wieder mit neuen Absorptions-Cylindern in Verbindung gesetzt wurden. In dem feuchten Luftstrom, der über die Erbsen hinstrich, nahm die Keimung einen vollkommen normalen Verlauf. Sobald ein Individuum in der Entwicklung zurückblieb oder krankhafte Erscheinungen zeigte, wurde der Versuch verworfen. Nach je 24 Stunden wurden die Absorptionsgefäße neu ersetzt und die Reihenfolge der Kolben gewechselt; durch letzteres konnte man sich überzeugen, dass die geringe Verminderung des Sauerstoffgehalts der Luft durch die Erbsen des ersten Kolbens nicht etwa eine merkliche Verringerung der Kohlensäurebildung des Samens im zweiten Kolben zur Folge hatte. Die Quantität der ausgeathmeten Kohlensäure liefs sich aus der Menge des abgeschiedenen kohlensauren Baryts in den Absorptions-Gefäßen und dieser wiederum aus dem Verluste des angewandten Barytwassers an Barythydrat bestimmen. Letzteres geschah auf maßanalytischem Wege, indem ein Theil der Flüssigkeit aus den Cylindern mit Hülfe der Luftpumpe durch ein Filtrirröhrchen in eine Bürette gesaugt und mit Schwefelsäure titirt wurde. Die erwähnten Filtrirröhrchen bestanden aus Glasröhren, die an einem Ende kurze cylindrische Erweiterungen trugen, in welche unten hin eine schwache Lage gereinigter Leinwand, darüber eine dichte Schicht ausgeglühten Sandes und oben hin etwas feinfasriger Asbest gebracht wurde; ein Stückchen Leinwand, mittelst eines Gummiringes über die Oeffnung gespannt, hielt die ganze Füllung im Röhrchen fest.

Folgende Tabellen enthalten die Ergebnisse solcher Bestimmungen, welche in größerer Zahl ausgeführt werden mussten, indem bei der Schwierigkeit, vollkommen gleichmäfsig individualisirtes Material zu verwenden, die zu folgernden Thatfachen nur durch wiederholte Bestätigung des einmal Gefundenen sicher gestellt werden konnten. Der Uebersichtlichkeit wegen sind die folgenden Zahlen auf 10 Gr. Erbsen bezogen und aus den directen Versuchen durch Umrechnung erhalten worden.

Es wurde an Kohlensäure entwickelt in Gramm:

Beobachtungsdauer in Stunden	Nach dem Quellen		Mehr entwickelt nach dem Quellen in Salpeter
	in Wasser	in Salpeter- lösung	
1. Versuchsreihe.			
48 Quellen	0,0634	0,0758	0,0124
24 Keimen	0,0661	0,0775	0,0114
24 „	0,0313	0,0482	0,0169
24 „	0,0744	0,0856	0,0112
24 „	0,0683	0,0724	0,0041
24 „	0,0744	0,0780	0,0046
2. Versuchsreihe.			
48 Quellen	0,0588	0,0698	0,0106
24 Keimen	0,0592	0,0752	0,0160
24 „	0,0586	0,0806	0,0220
24 „	0,01115	0,1202	0,0097
24 „	0,0892	0,0931	0,0039
24 „	0,0848	0,0885	0,0037
3. Versuchsreihe.			
48 Quellen	0,0570	0,0641	0,0071
24 Keimen	0,0703	0,0918	0,0215
24 „	0,0741	0,0863	0,0122
24 „	0,0936	0,1031	0,0095
24 „	0,1223	0,1213	— 0,0010
24 „	0,0980	0,1020	0,0039
4. Versuchsreihe.			
48 Quellen	0,0543	0,0655	0,0112
24 Keimen	0,0562	0,0664	0,0102
24 „	0,0604	0,0722	0,0118
24 „	0,0812	0,0891	0,0079
24 „	0,0845	0,0801	— 0,0044
24 „	0,0823	0,0801	— 0,0022
5. Versuchsreihe.			
48 Quellen	0,0751	0,0859	0,0108
24 Keimen	0,0683	0,0850	0,0167
24 „	0,0811	0,0922	0,0112
24 „	0,0784	0,0864	0,0080
24 „	0,0950	0,1023	0,0073
24 „	0,0983	0,1045	0,0062
6. Versuchsreihe.			
48 Quellen	0,0501	0,0592	0,0091
24 Keimen	0,0452	0,0604	0,0152
24 „	0,0508	0,0658	0,0150
24 „	0,0692	0,0785	0,0093
24 „	0,0840	0,0823	— 0,0017
24 „	0,0876	0,0834	— 0,0042

Alle diese Versuche stimmen darin überein, dass bei den mit Salpeterlösung behandelten Erbsen sich ein Plus in der Kohlensäurebildung bemerklich macht, dass ferner diese Beschleunigung der Athmung Hand in Hand geht mit dem oben erwiesenen Verschwinden der Salpetersäure. Die Constanz, mit welcher der Ueberschuss an Kohlensäure sich nur in den ersten drei Tagen des Keimens und bei allen Versuchen fand, deutet trotz der Unwahrscheinlichkeit des mit in Anwendung gebrachten SAUSSURE'schen Gesetzes die Zerlegung der Salpetersäure dahin, dass sich der Sauerstoff derselben von dem Stickstoff trennt und mit der Substanz des Samens verbindet.

Leider muss ich gegenwärtig auch diesen Bestimmungen ihre volle Beweiskraft absprechen. Bei der Bestimmung der Salpetersäure in den Keimlingen habe ich auf eine mir damals unbekannte Thatsache nicht Rücksicht genommen. Mit der fortschreitenden Keimung bilden sich Amide und Amidosäuren in sehr erheblicher Menge, welche mit der Salpetersäure sehr leicht in Wechselwirkung treten können, namentlich wenn die sauren, stark reducirende Substanzen enthaltenden Extracte, wie es oben geschehen, eingedampft werden. An die Möglichkeit dieser Wechselwirkung, durch welche ein Theil des Stickstoffs der Salpetersäure, sowie des Amidstickstoffs in Freiheit gesetzt werden könnte, ist bislang bei keiner Untersuchung salpetersäurehaltiger Pflanzentheile gedacht worden. Eine Revision der in Vorstehendem dargelegten Beobachtungen unter dem soeben berührten Gesichtspunkte behalte ich mir vor.

Hohenheim, im October 1879.

#### Analytische Belege.

##### A. Analysen der Aschen und des Wasserextractes.

Analyse I a) 30 Gr. lufttrockener unveränderter Samen ergaben: 0,0064 Gr.  $\text{SiO}_2$ ; 0,0076 Gr.  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,0543 Gr.  $\text{CaOCO}^2$ ; 0,1509 Gr.  $(\text{MgO})^3\text{PO}^5$ ; 0,5795 Gr.  $(\text{KaONaO})\text{SO}^2$ ; 0,7710 Gr.  $\text{BaOSO}^2$ .

b) 5 Gr. lufttrockener Samen ergaben: 0,0023 Gr.  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,200 Gr.  $(\text{Ur}^2\text{O}^3)^2\text{PO}^5$ ; 0,1752 Gr.  $\text{BaOSO}^2 = 0,0236$  Gr. S.

Analyse II a) 30 Gr. lufttrockener unveränderter Samen ergaben: 0,0058  $\text{SiO}_2$ ; 0,0074  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,0512  $\text{CaOCO}^2$ ; 0,1385  $(\text{MgO})^3\text{PO}^5$ ; 0,5595  $(\text{KaONaO})\text{SO}^2$ ; 0,8310  $\text{BaOSO}^2$ .

b) 5 Gr. lufttrockener Samen ergaben: 0,0030  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,1995  $(\text{Ur}^2\text{O}^3)^2\text{PO}^5$ ; 0,1768  $\text{BaOSO}^2 = 0,0243$  S.

SACHSSE, Untersuchungen.

## Periode I.

Analyse I a) 30 Gr. lufttrockener Samen ergaben: 0,0016  $\text{SiO}^2$ ; 0,0020  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,0354  $\text{CaOCO}^2$ ; 0,1254  $(\text{MgO})^2\text{PO}^5$ ; 0,5887  $(\text{KaONaO})\text{SO}^3$ ; 0,8342  $\text{BaOSO}^2$ .

b) 8,4515 Gr. Samen ergaben: 0,0012  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,3415  $(\text{Ur}^2\text{O}^3)^2\text{PO}^5$ ; 0,2908  $\text{BaOSO}^2 = 0,0399$  S.

c) 11,7930 Gr. Samen ergaben: 0,1760 Eiweifs; 0,6195 Pt = 0,0882 N; 1,8265 Gesamt-Lösliches.

Analyse II a) 30 Gr. Samen ergaben: 0,0015  $\text{SiO}^2$ ; 0,0028  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,0371  $\text{CaOCO}^2$ ; 0,0906  $(\text{MgO})^2\text{PO}^5$ ; 0,5492  $(\text{KaONaO})\text{SO}^3$ ; 0,7368  $\text{BaOSO}^2$ .

b) 8,4364 Gr. Samen ergaben: 0,0020  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,2923  $(\text{Ur}^2\text{O}^3)^2\text{PO}^5$ ; 0,2797  $\text{BaOSO}^2 = 0,0384$  S.

c) 9,8555 Gr. Samen ergaben: 0,1722 Eiweifs; 0,4761 Pt = 0,0678 N; 1,5971 Gesamt-Lösliches.

Analyse III 8,2315 Gr. Samen ergaben: 0,1304 Eiweifs; 0,4057 Pt = 0,0578 N; 1,319 Gesamt-Lösliches.

## Periode II.

Analyse I a) 30 Gr. Samen ergaben: 0,0023  $\text{SiO}^2$ ; 0,0031  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,0344  $\text{CaOCO}^2$ ; 0,0967  $(\text{MgO})^2\text{PO}^5$ ; 0,5524  $(\text{KaONaO})\text{SO}^3$ ; 0,7406  $\text{BaOSO}^2$ .

b) 8,4005 Gr. Samen ergaben: 0,0018  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,2908  $(\text{Ur}^2\text{O}^3)^2\text{PO}^5$ ; 0,2630  $\text{BaOSO}^2 = 0,0361$  S.

c) 10,523 Gr. Samen ergaben: 0,1915 Eiweifs; 0,5652 Pt = 0,0805 N; 1,8446 Gesamt-Lösliches.

Analyse II a) 30 Gr. Samen ergaben: 0,002  $\text{SiO}^2$ ; 0,0031  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,0354  $\text{CaOCO}^2$ ; 0,0960  $(\text{MgO})^2\text{PO}^5$ ; 0,5471  $(\text{KaONaO})\text{SO}^3$ ; 0,7294  $\text{BaOSO}^2$ .

b) 8,220 Gr. Samen ergaben: 0,0015  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,2829  $(\text{Ur}^2\text{O}^3)^2\text{PO}^5$ ; 0,2609  $\text{BaOSO}^2 = 0,0358$  S.

c) 8,401 Gr. Samen ergaben: 0,1616 Eiweifs; 0,6076 Pt = 0,0624 N; 1,5174 Gesamt-Lösliches.

Analyse III 8,025 Gr. Samen ergaben: 0,1482 Eiweifs; 0,4384 Pt = 0,0624 N; 0,4376 Gesamt-Lösliches.

## Periode III.

Analyse I a) 30 Gr. Samen ergaben: 0,0023  $\text{SiO}^2$ ; 0,003  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,0273  $\text{CaOCO}^2$ ; 0,0921  $(\text{MgO})^2\text{PO}^5$ ; 0,5425  $(\text{KaONaO})\text{SO}^3$ ; 0,7261  $\text{BaOSO}^2$ .

b) 8,5025 Gr. Samen ergaben: 0,002  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,2873  $(\text{Ur}^2\text{O}^3)^2\text{PO}^5$ ; 0,1922  $\text{BaOSO}^2 = 0,0264$  S.

c) 8,5505 Gr. Samen ergaben: 0,2198 Eiweifs; 0,6299 Pt = 0,0897 N; 1,765 Gesamt-Lösliches.

Analyse II a) 30 Gr. Samen ergaben: 0,002  $\text{SiO}^2$ ; 0,0034  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,0282  $\text{CaOCO}^2$ ; 0,0993  $(\text{MgO})^2\text{PO}^5$ ; 0,5242  $(\text{KaONaO})\text{SO}^3$ ; 0,6994  $\text{BaOSO}^2$ .

b) 8,4005 Gr. Samen ergaben: 0,0015  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ ; 0,2752  $(\text{Ur}^2\text{O}^3)^2\text{PO}^5$ ; 0,1995  $\text{BaOSO}^2 = 0,0274$  S.

c) 8,2550 Gr. Samen ergaben: 0,2264 Eiweifs; 0,570 Pt = 0,0812 N; 1,690 Gesamt-Lösliches.

Analyse III 10,225 Gr. Samen ergaben: 0,2478 Eiweifs; 0,6509 Pt = 0,0927 N; 2,0194 Gesamt-Lösliches.

## B. Salpetersäure-Bestimmungen.

## a) Controll-Analysen der Salpeterlösung.

Angewandte Lösung.	Erhalten an Gas bei 0° und 760 MM Bar.
1. 1,25 CC	1,35 CC $\text{NO}^2 = 0,0033$ Gr. $\text{NO}^5 = 5$ $\text{KONO}^5$ p. M.
2. 1,25 „	1,35 „ „ $= 0,0033$ „ „ $= 5$ „ „
3. 1,25 „	1,37 „ „ $= 0,0033$ „ „ $= 5$ „ „
4. 1,25 „	1,35 „ „ $= 0,0033$ „ „ $= 5$ „ „
5. 1,25 „	1,36 „ „ $= 0,0033$ „ „ $= 5$ „ „
6. 1,25 „	1,35 „ „ $= 0,0033$ „ „ $= 5$ „ „
7. 1,25 „	1,35 „ „ $= 0,0033$ „ „ $= 5$ „ „
8. 2,5 „	2,68 „ „ $= 0,0067$ „ „ $= 5$ „ „
9. 2,5 „	2,66 „ „ $= 0,0067$ „ „ $= 5$ „ „
10. 2,5 „	2,66 „ „ $= 0,0067$ „ „ $= 5$ „ „
11. 2,5 „	2,67 „ „ $= 0,0067$ „ „ $= 5$ „ „
12. 2,5 „	2,66 „ „ $= 0,0067$ „ „ $= 5$ „ „
13. 2,5 „	2,66 „ „ $= 0,0067$ „ „ $= 5$ „ „

## b) Analysen der Quellrückstände.

a Gew. des Samens in Gr., b angewandte Lösung in CC, c Quellrückstand zur Analyse, d Erhalten an  $\text{NO}^2$  in CC.

I					II				
Nr.	a	b	c	d	Nr.	a	b	c	d
1	10	40	$\frac{1}{16}$	2,17	1	10	40	$\frac{1}{16}$	2,13
2	10	40	$\frac{1}{16}$	2,11	2	10	40	$\frac{1}{16}$	2,15
3	10	40	$\frac{1}{16}$	2,12	3	10	40	$\frac{1}{16}$	2,14
4	10	40	$\frac{1}{16}$	2,15	4	5	20	$\frac{1}{8}$	2,14
5	5	20	$\frac{1}{8}$	2,13	5	5	20	$\frac{1}{8}$	2,16
6	5	20	$\frac{1}{8}$	2,16	6	5	20	$\frac{1}{8}$	2,17

## c) Analysen der Wasserauszüge.

Bedeutung von a, b und d wie oben, e Theil des Extracts für die Analyse.

I					II					III				
Nr.	a	b	c	d	Nr.	a	b	c	d	Nr.	a	b	c	d
1	10	40	$\frac{1}{8}$	2,43	1	10	40	$\frac{1}{8}$	2,01	1	10	40	$\frac{4}{5}$	1,05
2	10	40	$\frac{1}{8}$	2,35	2	10	40	$\frac{1}{8}$	2,01	2	10	40	$\frac{4}{5}$	1,57
3	10	40	$\frac{1}{8}$	3,00	3	10	40	$\frac{1}{8}$	1,85	3	10	40	$\frac{4}{5}$	1,28
4	10	20	$\frac{1}{8}$	2,34	4	5	20	$\frac{3}{4}$	1,50	4	10	40	$\frac{4}{5}$	1,97
5	5	20	$\frac{1}{2}$	1,85	5	5	20	$\frac{3}{4}$	1,45	5	10	40	$\frac{4}{5}$	1,48
6	5	20	$\frac{1}{2}$	1,89	6	5	20	$\frac{3}{4}$	1,46					

## C. Kohlensäure-Bestimmungen.

	I		II	
	a	b	a	b
Angewandte Samen . .	7,887 Gr.	7,884 Gr.	7,607 Gr.	7,609 Gr.
Aufgenommene NO <sup>5</sup> . .	0,00 "	0,0176 "	0,00 "	0,017 "
Ausgeathmete CO <sup>2</sup> . . .				
Nach 48 St. Quellen . .	0,0499 "	0,0598 "	0,0447 "	0,0513 "
" 24 " Keimen . .	0,0521 "	0,0612 "	0,0450 "	0,0572 "
" 24 " "	0,0244 "	0,0381 "	0,0446 "	0,0613 "
" 24 " "	0,0587 "	0,0675 "	0,0850 "	0,0915 "
" 24 " "	0,0528 "	0,0571 "	0,0678 "	0,0708 "
" 24 " "	0,0589 "	0,0624 "	0,0645 "	0,0673 "
	III		IV	
	a	b	a	b
Angewandte Samen . .	7,459 Gr.	7,464 Gr.	7,830 Gr.	7,817 Gr.
Aufgenommene NO <sup>5</sup> . .	0,00 "	0,0161 "	0,00 "	0,0186 "
Ausgeathmete CO <sup>2</sup> . . .				
Nach 48 St. Quellen . .	0,0417 "	0,0477 "	0,0426 "	0,0515 "
" 24 " Keimen . .	0,0527 "	0,0985 "	0,0440 "	0,0522 "
" 24 " "	0,0551 "	0,0644 "	0,0474 "	0,0568 "
" 24 " "	0,0701 "	0,0770 "	0,0636 "	0,0700 "
" 24 " "	0,0930 "	0,0933 "	0,0661 "	0,0637 "
" 24 " "	0,0732 "	0,0764 "	0,0645 "	0,0637 "
	V		VI	
	a	b	a	b
Angewandte Samen . .	7,605 Gr.	7,6035 Gr.	7,5025 Gr.	7,5040 Gr.
Aufgenommene NO <sup>5</sup> . .	0,00 "	0,0175 "	0,00 "	0,0175 "
Ausgeathmete CO <sup>2</sup> . . .				
Nach 48 St. Quellen . .	0,0571 "	0,0653 "	0,0384 "	0,0442 "
" 24 " Keimen . .	0,0519 "	0,0646 "	0,0339 "	0,0453 "
" 24 " "	0,0617 "	0,0701 "	0,0381 "	0,0495 "
" 24 " "	0,0596 "	0,0656 "	0,0519 "	0,0586 "
" 24 " "	0,0722 "	0,0788 "	0,0639 "	0,0617 "
" 24 " "	0,0748 "	0,0794 "	0,0657 "	0,0626 "



# UEBER DIE AUS KIRSCHGUMMI ENTSTEHENDE ZUCKERART

VON

DR. ERNST MARTIN.<sup>1</sup>

„Das Kirschgummi enthält eine lösliche Substanz, die mit dem arabischen Gummi identisch ist, wie GUÉRIN-VARY in seinen wichtigen Untersuchungen der Gummiarten festgestellt hat.“ Mit diesen Worten beginnt FREMY den Bericht über seine eigenen Untersuchungen über die Entstehung des Gummi's im Pflanzenreich<sup>2</sup>, in denen er selbst weitere Stützen für den obigen Satz beizubringen versucht.

Nach dem Vorgange der genannten beiden Forscher sieht man bis heute die Identität des Kirschgummi's und des arabischen Gummi's als erwiesen an, obgleich weder GUÉRIN-VARY noch FREMY hierfür erschöpfende Beweise beigebracht haben, zum Theil auch nach Lage der damaligen Kenntnisse nicht beibringen konnten. Die Arbeit GUÉRIN-VARY's über die Gummiarten hat bereits durch BERZELIUS<sup>3</sup> eine herbe Kritik erfahren, aber auch FREMY zieht bei der Vergleichung verschiedener Gummiarten fast nur ganz äußere Eigenschaften in Betracht, die eben bei allen Körpern dieser Klasse vorzufinden sind.

---

<sup>1</sup> Vorstehende Untersuchung ist bereits unter dem Titel „*Ueber Cerasinose, eine neue Zuckerart aus Kirschgummi*“ als Inauguraldissertation erschienen. Die Resultate einer Nachuntersuchung (über deren Veranlassung vgl. S. 83) bewogen mich, die Schlussfolgerungen und damit den Titel meiner ursprünglichen Abhandlung zu ändern.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 1860. 50. Bd. S. 124.

<sup>3</sup> BERZELIUS, *Jahresbericht*. 13. Jahrg. 1834 S. 276.

Für GUÉRIN-VARY sind die Löslichkeitsverhältnisse das entscheidende Merkmal, ob eine gummöse Substanz Arabin ist oder nicht. Da das Kirschgummi, ebenso wie das Traganthgummi, einen in Wasser leicht löslichen Bestandtheil enthält, so genügt dieser Umstand, beide für Arabin zu erklären, und daß ein gewisser Theil des Kirschgummi's in kaltem Wasser zwar zunächst unlöslich ist, sich aber doch endlich nach langem Rühren zu einer schleimigen Flüssigkeit auflöst, so wird dies gleichfalls als ausreichend erachtet, diese allmähliche Verflüssigung als eine Auflösung des Cerasins, wie FREMY den schwer löslichen Theil nennt, zu Arabin zu bezeichnen. Ferner zeigen nach GUÉRIN-VARY Arabin und Kirschgummi gleiches Verhalten gegen Salpetersäure, sofern beide bei Behandlung mit dieser Säure 14—17 pCt. Schleimsäure liefern, während aus Bassorin bei gleicher Einwirkung 22,5 pCt. erhalten werden. Endlich kommt nach GUÉRIN-VARY noch die Elementarzusammensetzung in Betracht, um einerseits die Identität von Arabin und Cerasin, andererseits deren Verschiedenheit von Bassorin nachzuweisen. Doch kann gerade dieser Punkt am allerwenigsten entscheidend in's Gewicht fallen, da es namentlich die GUÉRIN-VARY'schen Elementaranalysen sind, gegen welche sich die oben erwähnte sehr berechtigte Kritik von BERZELIUS richtete.

Zu den eben genannten Merkmalen kommt noch nach FREMY hinzu, dass die Auflösung der arabinsauren Salze, welche man aus arabischem Gummi direct, aus Cerasin erst durch Erhitzen mit Alkalien erhält, durch essigsaures Blei nicht gefällt wird. Aber daraus, dass beide Lösungen durch das genannte Reagens nicht gefällt werden, während die aus dem ursprünglich unlöslichen Theil des Bassoragummi's entsprechend dargestellte Lösung gefällt wird, kann doch ebensowenig ein Beweis für die absolute Identität der in diesem Falle sich gleich verhaltenden Stoffe hergenommen werden, da, wie kaum bemerkt zu werden braucht, der Fall, dass chemisch ähnliche Stoffe sich gegen ein und dasselbe Metallsalz gleich verhalten, ein sehr häufiger ist.

Endlich findet man angeführt, dass Cerasin und Arabin bei der Behandlung mit Schwefelsäure einen gährungsfähigen Zucker liefern, während der aus Bassoragummi entstehende Zucker gährungsunfähig sei.<sup>1</sup> Als Autorität für diesen in seinem vollen Umfange übrigens in

<sup>1</sup> HUSEMANN, *Die Pflanzenstoffe*. Berlin 1871. S. 588 u. 589.

keinem Falle richtigen Satz wird Biot genannt. Schlägt man indess die citirte Arbeit<sup>1</sup> dieses Forschers nach, so findet man nur die Thatsache berichtet, dass das anfangs links drehende Gummi (jedenfalls also nur arabisches Gummi) durch Erhitzen mit Schwefelsäure in einen rechtsdrehenden Zucker übergeführt werde, den Biot Traubenzucker nennt, indess wohl ohne mit diesem Namen den heute dadurch gedeckten Begriff zu verbinden, wenigstens findet man eine nähere Untersuchung dieses als Traubenzucker angeführten Körpers nicht angegeben. Man kann sich also auf die Gleichheit der aus dem Kirschgummi und dem arabischen Gummi entstehenden Zuckerarten nicht stützen, wenn die Gleichheit beider Gummiarten behauptet wird.

Da auf das von GUÉRIN-VARY behauptete ähnliche Verhalten des Cerasins und des Arabins der Salpetersäure gegenüber aus naheliegenden Gründen ebenfalls kein Gewicht zu legen sein dürfte, so sind es schliesslich nur die äusseren Eigenschaften und die Löslichkeitsverhältnisse, auf die man sich berufen kann. Das arabische Gummi liefert beim Erhitzen auf 150° einen unlöslichen Körper, der durch Erwärmen mit Alkalien oder alkalischen Erden wieder löslich gemacht werden kann; umgekehrt enthält das Kirschgummi eine unlösliche Substanz, die durch die gleichen Mittel in Lösung zu bringen ist und durch die gleichen Mittel, wie das ohne Weiteres lösliche arabische Gummi, wieder unlöslich gemacht werden kann. Nimmt man hierzu die Aehnlichkeit der Präparate in Bezug auf äussere Eigenschaften, so lässt sich allerdings die grosse Verwandtschaft beider Stoffe, des Cerasins und des Arabins, nicht verkennen, obwohl auch dieses Verhalten bei Weitem nicht charakteristisch genug ist, um danach beide Stoffe für gleich halten zu müssen.

Es hat nun SCHEIBLER im Jahre 1868<sup>2</sup> eine neue Zuckerart entdeckt, die er anfangs, weil sie aus einem damals für Metapectinsäure gehaltenen Bestandtheil der Zuckerrüben dargestellt wurde, Pectinose nannte, später aber, als erkannt wurde, dass die sogenannte Metapectinsäure mit der Arabinsäure identisch sei, mit dem Namen Arabinose belegte. Die Thatsache, dass aus der echten Arabinsäure durch Behandlung mit Säuren eine wohlcharakterisirte und krystal-

<sup>1</sup> *Annales de Chimie et de Physique*. 1833. 2. Serie. 52. Bd. S. 85.

<sup>2</sup> *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*. 1. Jahrg. 1868 S. 58 und 108, 6. Jahrg. 1873 S. 612.

lisirte Zuckerart entstehen kann, lässt sich als diagnostisches Hilfsmittel verwerthen. Ist das Kirschgummi wirklich, wie behauptet wird, mit dem arabischen Gummi identisch oder so nahe verwandt, so muss natürlich aus ihm durch gleiche Behandlung auch die gleiche Zuckerart darstellbar sein, anderenfalls wird man die Entstehung einer anderen Zuckerart erwarten dürfen.

Durch die vorangehenden Erörterungen habe ich das Thema meiner nachfolgenden Untersuchung zu motiviren versucht. Praecis ausgesprochen lautet dasselbe: „Vergleichende Untersuchung der aus Kirschgummi und arabischem Gummi entstehenden Zuckerarten.“ Wie weit mir die Auflösung dieser Aufgabe gelungen, mögen die folgenden Zeilen darlegen.

#### Die Säure des Kirschgummi's.

Die Darstellung dieser Substanz war ganz der der Arabinsäure aus arabischem Gummi entsprechend.

Das im Sommer und Herbst gesammelte Kirschgummi, das zum Theil noch recht flüssiger Natur war, wurde mit wenig heissem Wasser behandelt, wobei es sich ziemlich leicht löste. Die Lösung wurde colirt, mit Essigsäure oder mit Schwefelsäure angesäuert und dann mit überschüssigem Alkohol versetzt, so dass die Gesamtmasse des gelösten Gummi's wieder ausgefällt wurde. Diese Operation, welche den Zweck hat, das Gummi von den Metalloxyden zu befreien, wurde einige Male wiederholt. Das auf diese Weise möglichst gereinigte Gummi wurde dann wiederum in Wasser gelöst, angesäuert und dieses Mal nur so lange mit Alkohol in kleinen Antheilen versetzt, bis sich eben ein Niederschlag gebildet hatte, der sich beim Umschütteln nicht wieder löste. Es fielen hierdurch die Verunreinigungen mit einem Male in Gestalt von langen, fadenförmigen Gebilden aus. Darauf wurde die überstehende Flüssigkeit decantirt und ebenfalls mit Alkohol, aber im Ueberschuss, versetzt, bis sich nichts mehr ausscheiden wollte. Hierbei erleichterte der Zusatz von einigen Tropfen Säure die Abscheidung. Nachdem die Flüssigkeit sich vollkommen geklärt hatte, wurde sie von dem aus der Säure bestehenden Niederschlage abgegossen, und der Niederschlag mit wenig Alkohol ausgewaschen. Die Operation des Lösens, Ansäuerns und Ausfällens wurde noch öfter wiederholt, und so schliesslich die Säure

als ein feinflockiger, weißer Niederschlag erhalten, der zuletzt zur Entfernung der bei der Fällung zugesetzten Essigsäure mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde. Das auf diese Weise erhaltene Product besitzt eine fast schneeweiße Farbe, die beim Trocknen jedoch öfters gelblich wird. Bei längerem Aufbewahren wird die Substanz schliesslich durchscheinend, hart und spröde, wie Glas.

Die Untersuchung ergab zunächst, dass die Substanz trotz aller Reinigungsversuche dennoch nicht ganz aschefrei war. Die bei 100° getrocknete Säure des Kirschgummi's enthielt immer noch 0,38 pCt. Asche.

Ein zweites Präparat wurde aus einem anderen schön weingelb aussehenden Gummi dargestellt. Letzteres löste sich ebenfalls sehr leicht in Wasser und wurde behufs Darstellung der Säure genau denselben Operationen unterworfen, wie sie oben für das erste Rohmaterial beschrieben worden sind.

Bei den Verbrennungen der bei 100° getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten:

I	Angewandt	0,4785	Gr. Substanz,
	Gefunden	0,7695	„ CO <sup>2</sup> ; 0,2850 Gr. H <sup>2</sup> O
II	Angewandt	0,5490	„ Substanz,
	Gefunden	0,8805	„ CO <sup>2</sup> ; 0,3275 Gr. H <sup>2</sup> O
III	Angewandt	0,6155	„ Substanz,
	Gefunden	0,9910	„ CO <sup>2</sup> ; 0,3625 Gr. H <sup>2</sup> O
IV	Angewandt	0,5975	„ Substanz,
	Gefunden	0,9685	„ CO <sup>2</sup> ; 0,3565 Gr. H <sup>2</sup> O
V	Angewandt	0,5560	„ Substanz,
	Gefunden	0,8985	„ CO <sup>2</sup> ; 0,3410 Gr. H <sup>2</sup> O

Mit Berücksichtigung des Aschegehaltes erhält man hieraus die folgenden procentischen Werthe:

	I	II	III	IV	V	Mittel
C	44,02	43,90	43,92	44,21	44,07	44,03
H	6,64	6,65	6,53	6,63	6,80	6,64
O	49,34	49,45	49,55	49,16	49,13	49,33

Diese Zahlen entsprechen freilich weder der Formel C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>O<sup>5</sup>, an die man nach dem Kohlenstoffgehalt, noch der Formel C<sup>12</sup>H<sup>22</sup>O<sup>11</sup>, an die man nach dem Wasserstoffgehalt denken könnte. Betrachtet man die Substanz als ein durch das lange Trocknen bei 100° entstandenes Gemenge von C<sup>6</sup>H<sup>10</sup>O<sup>5</sup> mit C<sup>12</sup>H<sup>22</sup>O<sup>11</sup>, so würde im gün-

stigsten Falle, wenn man 6 Mol. des ersteren auf 1 Mol. des letzteren rechnet, sich der Kohlenstoffgehalt auf 43,84 pCt. erniedrigen, der Wasserstoffgehalt auf 6,24 pCt. erhöhen, also zwischen diesem berechneten und dem gefundenen Wasserstoffgehalte immer noch die bemerkenswerthe Differenz von 0,4 pCt. bestehen. Die bei 100° getrocknete Substanz ist freilich ausserordentlich hygroskopisch, so dass das Plus an Wasserstoff zum Theil auch hierdurch seine Erklärung findet. Möglicherweise erfolgt bei dem lange fortgesetzten Trocknen indess noch eine tiefere Zersetzung, ausser der eben vorausgesetzten theilweisen von  $C^{12}H^{22}O^{11}$  in  $C^6H^{10}O^5$ . Das Trocknen von Substanzen mit den Eigenschaften der Gummisäure ist nämlich mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da die Bestimmungen nie scharf abschneiden, sondern bei fortgesetztem Trocknen fort und fort Verluste eintreten, so dass man über den Zeitpunkt, an dem alles Wasser entwichen, ohne dass tiefer greifende Zersetzung eingetreten wäre, einigermaßen im Unklaren bleibt.

Abgesehen von der Zusammensetzungs-differenz im getrockneten Zustande, der indess nach Lage der Sache keine allzugrofse Bedeutung eingeräumt werden dürfte, gleicht die Säure aus Kirschgummi vollständig der SCHEIBLER'schen Arabinsäure  $C^{12}H^{22}O^{11}$ . Sie ist eine weisse, amorphe Masse, die sich, eben ausgefällt und noch feucht, leicht in Wasser zu einem Schleime löst, nach dem Trocknen aber nur aufquillt. Die Lösung röthet schwach Lackmus und treibt aus kohlensauren Salzen Kohlensäure aus. Sie wird durch Alkohol nicht gefällt, und bleibt auch nach längerem Stehen klar, höchstens zeigt sich ein schwaches Opalisiren, ohne dass eigentliche Fällung eintritt. Der Zusatz einer kleinen Quantität Säure bewirkt dagegen augenblickliche Fällung.

Die wässrige Lösung der Säure des Kirschgummi's dreht die Ebene des polarisirten Lichtes schwach nach links. Zu dieser Beobachtung diente mir eine frisch aus wässriger Lösung durch Alkohol und etwas Salzsäure gefällte Säure, die ich so lange ausgewaschen hatte, bis die zur Fällung angewandte Säure vollständig entfernt worden war. Genauere Angaben über die Gröfse der Drehung zu machen bin ich aufser Stande, weil die zur Berechnung derselben nöthige Kenntniss der Menge der gelösten activen Substanz fehlte, auch mit Genauigkeit sich nicht feststellen liess, aus Gründen, die oben schon bei Besprechung der Elementaranalysen angedeutet wurden.

Als Säure vermag die Säure des Kirschgummi's sich natürlich mit Metalloxyden zu verbinden. Die dadurch entstehenden Salze sind indess, wie die meisten Verbindungen dieser Art, so unerquicklicher Natur, dass ihre Untersuchung wohl schwerlich geeignet ist, auf die Natur der Säure ein besonderes Licht fallen zu lassen. Dasselbe gilt von den meisten Zersetzungen. Ich führe hier nur an, dass die Säure, mit Salpetersäure behandelt, Schleimsäure liefert, wie alle echten Gummiarten, und wende mich dann sofort zu dem wichtigsten Derivat, sofern es am besten geeignet erscheint, über die Beziehungen des Kirschgummi's zu anderen Gummiarten Aufschluss zu geben. Es ist dies

der aus Kirschgummi entstehende Zucker.

Zur Darstellung dieses Zuckers wurde das rohe Kirschgummi auf dem Wasserbade mit nur wenig Wasser so lange erhitzt, bis sich dasselbe zu einem dicken Schleime gelöst hatte, dann durch starke Leinwand colirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Alkohol wieder ausgefällt. Will man einen möglichst farblosen Zucker darstellen, so wiederholt man diesen Reinigungsprocess so oft, bis die über dem ausgefallten Gummi befindliche alkoholische Flüssigkeit nicht mehr gefärbt erscheint. Ist dieser Punkt erreicht, so löst man das Gummi wieder, erhitzt bis der Geruch nach Alkohol verschwunden ist und fügt dann die zur Inversion nöthige Menge von Schwefelsäure hinzu. Ich wandte auf 50 Gewichtstheile Gummi 5 Gewichtstheile concentrirte Schwefelsäure und ungefähr 100 — 200 Theile Wasser an. Die Verzuckerung wird im Wasserbade ausgeführt, und zwar erhitzt man so lange, bis eine herausgenommene, abgekühlte Probe auf Zusatz von Alkohol keine Ausscheidung von Gummi mehr giebt. Sobald dies erreicht ist, neutralisirt man die heisse Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt, filtrirt, dampft bis zum dünnen Syrup ein und fügt dann noch so lange 90procentigen Alkohol zu, bis sich keine Trübung mehr bemerkbar macht. Hat man auf diese Weise jede Spur von syrupförmigem Zucker und unveränderter Gummisäure ausgefällt, so entfärbt man die alkoholische Zuckerlösung mittelst Thierkohle und dampft wiederum ein, jedoch nicht zu weit, um starke Färbung der Flüssigkeit zu vermeiden. Ist der erhaltene Syrup sehr reich an Zucker, so scheidet dieser sich beim Abkühlen sofort krystallinisch aus. Andernfalls versetzt man die Flüssigkeit so lange mit abso-

lutem Alkohol, bis eben eine nebelartige Trübung eintritt und lässt dann stehen, worauf ebenfalls eine krystallinische Ausscheidung erfolgt. Nachdem der ausgeschiedene Zucker sich am Boden des Gefäßes abgesetzt hat, gießt man die alkoholische Mutterlauge ab, bringt die krystallinische Masse auf ein Filter, wäscht mit Alkohol nach und entfernt schliesslich den letzteren durch Absaugen und Pressen zwischen Fliesspapier. Um ein ganz reines Präparat zu erhalten, muss man den Zucker nochmals aus 90procentigem Alkohol umkrystallisiren. Die zurückbleibenden Mutterlaugen werden vereinigt und über Schwefelsäure der Verdunstung überlassen, wodurch neue Mengen von Zucker erhalten werden.

Den Zucker des Kirschgummi's habe ich, wie hier vorgreifend erwähnt werden muss, in zwei verschiedenen Modificationen, um es kurz auszudrücken, erhalten. Die eine derselben entsteht bei möglichst verlängerter Säurewirkung aus dem Gummi, die andere bei möglichst abgekürzter. Letztere lässt sich durch nachträgliche Säurewirkung und andere Umstände, wie später gezeigt werden soll, in erstere überführen. Es wird die Klarheit der Darstellung befördern, wenn ich schon hier statt der Ausdrücke „nach längerer oder kürzerer Inversion erhaltene Modification“ bestimmte Namen einführe. Ich nenne daher die Modification, welche bei möglichst verlängerter Inversion des Kirschgummi's entsteht, Arabinose, weil sie nach meinen Untersuchungen identisch ist mit der Arabinose SCHEIBLER's aus arabischem Gummi, während ich die nach möglichst abgekürzter Inversion entstehende Modification kurzweg als Cerasinose bezeichne. Da ich bei den meisten Darstellungen bemüht war, die Säurewirkung so kurz wie möglich andauern zu lassen, um die hierbei unvermeidliche Färbung der Flüssigkeit wenigstens möglichst zu beschränken, so bestanden die von mir anfänglich dargestellten Präparate ihrer Hauptmasse nach aus der als Cerasinose bezeichneten Modification, und ich verdanke es nur der genauen und sorgfältigen Durchmusterung meiner Präparate, dass ich überhaupt die Arabinose unter ihnen auffand. Dass schliesslich auch meine ursprünglichen Cerasinosepräparate durch einen höchst auffallenden Umwandlungsprocess in Arabinose übergingen, wird weiter unten erwähnt werden. Wir wenden uns zunächst zu der

Arabinose aus Kirschgummi. Dieselbe scheidet sich aus den Lösungen in vollkommen weissen harten und klingenden, krystal-



linischen Krusten ab und zeichnet sich schon hierdurch rein äußerlich vor den Cerasinosepräparaten, deren ganzer Habitus ein anderer ist, aus. Die Krystalle der Arabinose lassen sich, ohne dass sie die geringste Braunfärbung erfahren, bei 100—110° trocknen, wobei sie nur einen geringen Gewichtsverlust (0,73 pCt.) erleiden. Sie sind also krystallwasserfrei.

Die Verbrennungen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

I	Angewandt 0,457 Gr. Arabinose,
	Gefunden 0,6685 „ CO <sup>2</sup> ; 0,2772 Gr. H <sup>2</sup> O.
II	Angewandt 0,404 „ Arabinose,
	Gefunden 0,5915 „ CO <sup>2</sup> ; 0,2466 Gr. H <sup>2</sup> O.

Diese Zahlen weisen auf die Formel C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>O<sup>6</sup>, wie folgende Vergleichung lehrt:

	I	II	Berechnet
C	39,90	39,92	40,00
H	6,74	6,78	6,67
O	53,36	53,30	53,33

Die Arabinose besitzt einen angenehm süßen Geschmack. Sie löst sich in Wasser, namentlich kochendem, sehr leicht auf und scheidet sich beim Erkalten der Lösung sehr langsam wieder ab. In Weingeist ist der Zucker schwierig löslich, in absolutem Alkohol und Aether fast unlöslich oder unlöslich. Mäßiges Erhitzen verträgt die Arabinose, wie schon erwähnt, ohne sich im geringsten zu verändern, erst bei circa 130° fängt sie an unter schwacher Färbung zu einem durchsichtigen Glas zu schmelzen, das auch beim Erkalten durchsichtig bleibt. Bei stärkerem Erhitzen tritt natürlich vollkommene Zersetzung ein. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt den Zucker, beim Erwärmen mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure, Schleimsäure konnte nicht beobachtet werden. Mit ammoniakalischer Bleizuckerlösung entsteht ein gelblicher nach dem Trocknen an der Luft sich bald braun färbender Niederschlag. Durch Hefe wird die Arabinose nicht in Gährung versetzt.

Die Arabinose reducirt die alkalische Kupferoxydlösung mit der größten Leichtigkeit. Das Verhältniss, in welchem das reducirte Kupferoxydul zu dem reducirenden Zucker steht, geht aus folgenden Versuchen hervor:

- 1) 0,1068 Gr. Zucker gaben 0,2135 Gr. Cu<sup>2</sup>O  
 — " " " 0,2175 " "  
 — " " " 0,2175 " "

oder 100 Theile entsprechen 225,16 Theilen Kupferoxyd. Dieses Verhältniss wird nicht oder nicht wesentlich geändert, wenn die Arabinose nochmals mit verdünnter Säure behandelt wird: Es wurden 0,537 Gr. Arabinose in etwa 80 CC Wasser gelöst, 1 1/2 Stunden lang im Wasserbade mit 10 Tropfen Salzsäure erhitzt, nach dem Neutralisiren auf ein bestimmtes Volumen gebracht und dem Versuch unterworfen.

- 2) 0,1074 Gr. Zucker gaben 0,2185 Gr. Cu<sup>2</sup>O  
 — " " " 0,2180 " "  
 — " " " 0,2200 " "

Es entsprechen also 100 Theile des nochmals mit Salzsäure behandelten Zuckers 226,54 Theilen Kupferoxyd, ein Verhältniss, das von dem früheren nur unwesentlich abweicht.

Die Arabinose aus Kirschgummi dreht die Ebene des polarisirten Lichts sehr stark nach rechts. Zu den Bestimmungen des molecularen Rotationsvermögens diente ein WILD'sches Polaristrobometer unter Benutzung von Natriumlicht. Die zur Berechnung nach der Formel

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{\epsilon \cdot l \cdot d}$$

nöthigen Beobachtungen sind die folgenden:

$$\begin{array}{rcl} p \text{ Gewicht der Arabinose} & = & 3,0308 \text{ Gr.} \\ q \text{ Gewicht des Wassers} & = & 53,1309 \text{ „} \\ \hline p + q & = & 56,1617 \text{ Gr.} \end{array}$$

$$\epsilon = \frac{3,0308}{56,1617} = 0,05396 \text{ Gr.}$$

$$d = 1,0215$$

$$l = 100 \text{ Millimeter}$$

$$\alpha = +5,5^\circ \text{ als Mittelzahl folgender Ablesungen:}$$

$$5,60 \quad 5,50 \quad 5,50 \quad 5,55 \quad 5,40 \quad 5,55 \quad 5,45 \quad 5,50$$

Aus diesen Resultaten folgt das moleculare Rotationsvermögen der Arabinose  $[\alpha]_D = 99,8$ .

Cerasinose aus Kirschgummi. Die mit diesem Namen bezeichnete Modification wird genau in derselben Weise erhalten, wie die Arabinose, nur darf man, wie früher erwähnt, die Säure nicht

zu lange einwirken lassen. Aus ihren Lösungen scheidet sich die Cerasinose in schönen wasserfreien Krystallaggregaten aus, die meist strahlenförmig um einen Punkt gruppiert, leicht zerbrechlich sind und zwischen den Zähnen knirschend.

Das Trocknen dieses Zuckers behufs der Verbrennung war mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da die Cerasinose bereits bei verhältnissmäßig niederen Temperaturen anfängt gelb zu werden. Ich habe sie daher nur im Wasserbade und im Luft- oder Wasserstoffstrome getrocknet, wobei nur ganz geringe Verluste (bis zu 1,51 pCt.) eintreten.

Die Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

I	Angewandt 0,4420 Gr. Cerasinose,
	Gefunden 0,6435 „ CO <sup>2</sup> ; 0,2750 Gr. H <sup>2</sup> O.
II	Angewandt 0,5810 „ Cerasinose,
	Gefunden 0,8520 „ CO <sup>2</sup> ; 0,3560 Gr. H <sup>2</sup> O.
III	Angewandt 0,4570 „ Cerasinose,
	Gefunden 0,6695 „ CO <sup>2</sup> .

Diese Zahlen weisen ebenfalls auf die Formel C<sup>6</sup>H<sup>12</sup>O<sup>6</sup>, wie die folgende Nebeneinanderstellung der gefundenen und berechneten procentischen Werthe zeigt:

	I	II	III	Berechnet
C	39,76	40,00	39,96	40,00
H	6,90	6,78	— <sup>1</sup>	6,67
O	53,34	53,22	—	53,33

In Bezug auf Verhalten gegen die schon bei Arabinose angewandten Reagentien unterscheidet sich die Cerasinose nicht von dem genannten Zucker. Wohl aber springt sofort ein Unterschied und zwar höchst störend in die Augen, wenn man die Cerasinose erhitzt. Dieselbe fängt nämlich schon bei Temperaturen unter 100° unter Bräunung zu erweichen an, wobei sie gleichzeitig andere Veränderungen erleidet (vgl. unten). Es bildet dies Verhalten eines der unterscheidenden Merkmale zwischen Cerasinose und Arabinose, das sich um so weniger übersehen lässt, als es, wie erwähnt, bei den analytischen Operationen in hohem Grade hinderlich ist. Die getrocknete Cerasinose ist ferner außerordentlich hygroskopisch, eine Eigenschaft, welche der Arabinose ebenfalls nicht in so hohem Mafse zukommt.

<sup>1</sup> Die H-Bestimmung ging verloren.

Die Cerasinose reducirt alkalische Kupferoxydlösung, aber in einem anderen Verhältniss, als die Arabinose. Bei diesen Bestimmungen wurde das Kupferoxydul meist auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt, nur bei der Versuchsreihe 3 in Oxyd übergeführt und als solches gewogen. Der Gleichförmigkeit wegen sind in der folgenden Tabelle auch diese Zahlen auf Oxydul umgerechnet angegeben:

1)	0,1134 <sup>1</sup>	Gr. Cerasinose	geben	0,2055	Gr. Cu <sup>2</sup> O		
	—	"	"	"	0,2000	"	"
2)	0,1191 <sup>2</sup>	"	"	"	0,2125	"	"
	—	"	"	"	0,2155	"	"
	—	"	"	"	0,2140	"	"
3)	0,1140 <sup>3</sup>	"	"	"	0,2052	"	"
	—	"	"	"	0,2055	"	"
	—	"	"	"	0,2073	"	"

Nimmt man in den einzelnen Versuchsreihen die Mittel, rechnet diese in Kupferoxyd, und die angewandten Zuckermengen auf 100 Theile um, so erhält man folgende Zahlen:

1)	100	Theile Cerasinose	reduciren	198,85	Theile CuO
2)	100	"	"	199,83	"
3)	100	"	"	200,97	"
		Mittel 100 Theile Cerasinose	reduciren	199,88	Theile CuO.

Die nachfolgende Versuchsreihe endlich zeigt noch den auffallenden Einfluss, den fortgesetztes Trocknen bei höherer Temperatur auf die Cerasinose ausübt. Das hierzu verwandte Präparat war dasselbe, welches zu der 3. Versuchsreihe gedient hatte, und hatte 5 Wochen über Schwefelsäure gestanden. Es wurde 1½ Stunden bei 100—105° getrocknet, wobei es 2,73 pCt. seines Gewichts verlor, dabei aber so entschieden gelb geworden war, dass von weiterem Trocknen Abstand genommen werden musste. In diesem Zustande reducirten von diesem Präparate:

0,1014	Gr.	0,1791	Gr. CuO
—	"	0,1772	"
—	"	0,1787	"

oder: 100 Theile der erhitzten Cerasinose reducirten nur noch 175,82 Theile CuO.

<sup>1</sup> 30 Minuten bei 100° getrocknet, <sup>2</sup> und <sup>3</sup> über Schwefelsäure getrocknet.

Die Cerasinose dreht die Ebene des polarisirten Lichts ebenfalls nach rechts, aber nicht so stark wie die Arabinose. Zu diesen Bestimmungen diente wiederum ein WILD'sches Polaristrobometer unter Anwendung von Natriumlicht. Folgende Beobachtungen wurden gemacht:

$$\begin{array}{rcl} p \text{ Gewicht der Cerasinose} & = & 2,1262 \text{ Gr.} \\ q \text{ Gewicht des Wassers} & = & 23,6846 \text{ „} \\ \hline p + q & = & 25,8108 \text{ Gr.} \end{array}$$

$$\varepsilon = \frac{2,1262}{25,8108} = 0,08238 \text{ Gr.}$$

$$\delta = 1,0328$$

$$l = 100 \text{ Millimeter}$$

$\alpha = +7,58^\circ$  als Mittel folgender Ablesungen, die theils an der frisch bereiteten Lösung (I), theils an derselben nach 24stündigem Stehen (II) gemacht wurden:

I	7,5	7,5	7,6	7,6	7,6
II	7,6	7,55	7,6	7,6	7,6.

Aus diesen Elementen folgt  $[\alpha]_D = +89,09^\circ$ . Gleichzeitig folgt aus den nach 24stündigem Stehen gemachten Ablesungen, dass dem Zucker die Eigenschaft der Birotation nicht zukommt.

Der zu dieser Bestimmung dienende Zucker war nicht bei höherer Temperatur, sondern nur 4 Wochen lang in dünner Schicht über Schwefelsäure getrocknet worden.

Eine zweite Bestimmung wurde ausgeführt mit demselben Cerasinosepräparate, nachdem dasselbe erst 4 Wochen über Schwefelsäure gestanden hatte und dann  $1\frac{3}{4}$  Stunde bei  $100-105^\circ$  getrocknet worden war. Der Gewichtsverlust betrug hierbei 1,97 pCt. Die Masse hatte sich etwas gebräunt, wodurch auch die Beobachtung der Ablenkung etwas erschwert wurde, und war äußerst hygroskopisch geworden. Die einzelnen Daten des Versuchs sind die folgenden:

$$\begin{array}{rcl} p \text{ Gewicht der Cerasinose} & = & 2,4372 \text{ Gr.} \\ q \text{ Gewicht des Wassers} & = & 23,4711 \text{ „} \\ \hline p + q & = & 25,9083 \text{ Gr.} \end{array}$$

$$\varepsilon = \frac{2,4372}{25,9083} = 0,09407 \text{ Gr.}$$

$$\delta = 1,0374$$

$$l = 100 \text{ Millimeter}$$

$\alpha = +8,45^\circ$  als Mittel aus folgenden Ablesungen, die gleichfalls theils an der frisch bereiteten Lösung (I), theils an derselben Lösung (II) nach 24stündigem Stehen gemacht wurden.

I	8,3	8,5	8,5	8,5	8,6	8,5
II	8,5	8,3	8,3	8,4		

Aus diesen Elementen folgt  $[\alpha]_D = +86,58^\circ$  für die einige Zeit bei  $100-105^\circ$  getrocknete Cerasinose. Es ist hieraus ersichtlich, dass auch das molekulare Rotationsvermögen der Cerasinose durch längeres Verweilen bei höherer Temperatur herabgesetzt wird, gerade wie dies der Fall war bei dem Reduktionsvermögen dem Kupferoxyd gegenüber.

Ich wende mich nunmehr zu einem höchst eigenthümlichen Verhalten der Cerasinose, nach welchem diesem Zucker eine ganz besondere Stellung unter den Kohlehydraten zugewiesen werden muss. Es zeigte sich nämlich, dass die Cerasinose  $C^6H^{12}O^6$  durch weitere Behandlung mit Säuren in einen Zucker umgewandelt wird, der der Arabinose  $C^6H^{12}O^6$  in Bezug auf Reduktionsvermögen und molekulares Rotationsvermögen wenigstens sehr nahe kommt. Belege hierfür geben die folgenden Versuche.

Es wurden erstens 1,1597 Gr. über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Cerasinose in circa 150 CC Wasser gelöst, mit 10 Tropfen Salzsäure versetzt und 1 Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt; zweitens 1,3467 Gr. Cerasinose ebenso behandelt, aber  $1\frac{1}{4}$  Stunden lang erhitzt; drittens 1,0977 Gr. Cerasinose 2 Stunden lang unter sonst gleichen Verhältnissen erhitzt. Von diesen Zuckermengen gaben:

1)	0,1450 Gr.	0,2755 Gr.	$Cu^2O$
	—	„	0,2760 „
	—	„	0,2750 „
2)	0,1145 „	0,2200 „	„
	—	„	0,2170 „
	—	„	0,2205 „
3)	0,1098 „	0,2165 „	„
	—	„	0,2165 „
	—	„	0,2178 „

Nach Umrechnung vorstehender Zahlen auf Kupferoxyd und auf 100 Theile Zucker erhält man:

1)	100 Theile Cerasinose	reduciren	211,31 Theile $CuO$
2)	100 „	„	212,84 „
3)	100 „	„	220,00 „

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass bereits ein zweistündiges Erhitzen mit Salzsäure hinreichend ist, um die Cerasinose

in eine Substanz zu verwandeln, die, was das Verhalten gegen Kupferoxyd anlangt, fast ganz mit der oben beschriebenen Arabinose übereinstimmt. Ziemlich dasselbe lässt sich in Beziehung auf das Polarisationsvermögen behaupten, wie folgender Versuch zeigt.

Es wurden 2,3315 Gr. Cerasinose nach achttägigem Trocknen über Schwefelsäure in circa 45 CC Wasser gelöst, hierzu 10 Tropfen Salzsäure gefügt, und das Ganze eine Stunde lang im lebhaft kochenden Wasserbade invertirt. Hierauf wurde die Flüssigkeit auf 55 CC verdünnt. Folgende zur Berechnung nöthige Beobachtungen wurden gemacht:

$$\begin{array}{rcl}
 p \text{ Gewicht der invertirten Cerasinose} & = & 2,3315 \text{ Gr.} \\
 q \text{ Gewicht des Wassers} & = & 53,5531 \text{ „} \\
 \hline
 p + q & = & 55,8846 \text{ Gr.} \\
 \varepsilon = \frac{2,3315}{55,8846} & = & 0,04172 \text{ Gr.} \\
 \delta & = & 1,0171 \\
 l & = & 100 \text{ Millimeter} \\
 \alpha & = & + 3,98^\circ \text{ als Mittel folgender Beobachtungen:} \\
 & & 4,00 \quad 3,90 \quad 3,95 \quad 4,00 \quad 4,05 \quad 4,00
 \end{array}$$

Hieraus berechnet sich:

$$[\alpha]_D = + 93,87^\circ.$$

Es ist also, wie der Vergleich mit der oben für unveränderte Cerasinose gefundenen Zahl lehrt, durch das Erhitzen mit verdünnter Salzsäure das molekulare Rotationsvermögen ebenfalls erhöht werden.

Musste dieses Verhalten schon auffallend erscheinen, so ist es noch viel auffallender, dass dieselbe Wirkung, die auf die Cerasinose durch Behandlung mit Säuren hervorgebracht wird, auch, wie wir nun sehen werden, einfach durch die Zeit hervorgebracht werden kann. Meine sämtlichen Cerasinosepräparate, die in fester Form in verschlossenen Flaschen aufbewahrt worden waren, hatten sich nämlich nach 1½ Jahren vollständig in Arabinose umgewandelt.

Der Grund, weshalb ich nach diesem Zeitraum nochmals meine Präparate revidirte, lag in den veränderten Anschauungen, die man seither über das Verhältniss zwischen Zucker und reducirtem Kupferoxyd gewonnen hatte. Dieses Verhältniss galt noch bei Abschluss meiner Untersuchungen als ein constantes, erst die Untersuchungen von SOXHLET<sup>1</sup> thaten unerwarteter Weise dar, dass hier ein Irrthum

<sup>1</sup> Chem. Central-Blatt. 1878 S. 218 u. 236.

vorlag, und es schien daher nothwendig, auch meine Zahlen einer nochmaligen Revision zu unterwerfen. Es wurde hierbei das ebenfalls seitdem von MÄRKER<sup>1</sup> modificirte gewichtsanalytische Verfahren angewandt, bei welchem das reducirte Kupferoxydul als Kupfer gewogen wird, wodurch die ganze Operation in Bezug auf Schnelligkeit und Sicherheit außerordentlich gewinnt.

Bei diesen Bestimmungen wurde nun zunächst constatirt, dass die Cerasinosepräparate durch ihre längere Aufbewahrung ihr Verhalten beim Erhitzen durchaus geändert hatten. Die Eigenschaft, beim Erhitzen schon unter 100° deutlich gelb zu werden, die, gerade weil sie so höchst störend war, sich nur um so eindringlicher und unzweifelhafter geltend gemacht hatte, war vollständig geschwunden. Die Cerasinose liefs sich, ohne im Mindesten eine Aenderung zu erleiden, bei 100—110° stundenlang trocknen, und als zum Vergleich mit ihr gleichzeitig Arabinose unter denselben Verhältnissen dem Versuch unterworfen wurde, konnte in dem Aussehen beider Präparate nicht der mindeste Unterschied wahrgenommen werden. Die Resultate waren nun folgende:

1)	0,1067	Cerasinose	gaben	0,1910	Cu
	—	„	„	0,1920	„
2)	0,0853	„	„	0,1590	„
	—	„	„	0,1605	„
3)	0,0640	„	„	0,1250	„
	—	„	„	0,1250	„
4)	0,1083	„	„	0,1955	„
	—	„	„	0,1960	„
	—	„	„	0,1960	„
	—	„	„	0,1960	„

Das ist auf 100 Theile Zucker und auf Kupferoxyd umgerechnet

1)	100	Theile	Cerasinose	reduciren	224,6	Theile	CuO
2)	100	„	„	„	234,5	„	„
3)	100	„	„	„	244,5	„	„
4)	100	„	„	„	226,5	„	„

Aus diesen Zahlen ersieht man erstlich, wie wenig constant auch hier das Verhältniss zwischen Zucker und reducirtem Kupferoxyd ist. Verdünntere Zuckerlösungen reduciren relativ mehr Oxyd, als concentrirte, gerade wie dies nach neueren Forschungen auch für die

<sup>1</sup> Chem. Central-Blatt. 1878 S. 584.



Dextrose gilt. Zweitens erkennt man aber, wie sehr andererseits das Reduktionsvermögen dieser älteren Cerasinosepräparate im Vergleich mit denselben um  $1\frac{1}{2}$  Jahre jüngeren gestiegen ist. Denn auch dann, wenn man überhaupt vergleichbare Versuche mit einander vergleicht, — als solche können Nr. 4 dieser Reihe und Nr. 1 der früheren Reihe (S. 80) gelten, da bei beiden ziemlich gleiche Zuckermengen in Anwendung kamen — sind die Unterschiede ganz erhebliche. Man sieht, dass die Cerasinose nunmehr, also nach  $1\frac{1}{2}$  Jahren, bezüglich des Reduktionsverhältnisses mit der Arabinose aus Kirschgummi übereinkommt. Für diese wurde 225 und 226,5 Kupferoxyd pro 100 Theile gefunden (S. 78), für die ältere Cerasinose bei den vorstehenden Versuchen 1 und 4 (die mit jenen den Gewichtsverhältnissen nach vergleichbar sind) 224 und 226 Kupferoxyd.

Natürlich wird man vermuthen, und es war dies auch mein erster Gedanke, dass die gefundene Differenz auf Rechnung der verschiedenen Methoden zu setzen sei. Wurde doch bei den älteren Versuchen das Oxydul theils als solches, theils als Oxyd, bei den neueren aber als Kupfer gewogen, abgesehen von sonstigen kleinen Verschiedenheiten in der Ausführung. Ersteres Verfahren konnte zu wenig, letzteres zu viel gegeben haben, und in der That gehen sicher beide Methoden in dieser Richtung auseinander; dass aber dadurch nicht Differenzen von dem Range der in Rede befindlichen entstehen können, beweisen die Zahlen, welche mit der Arabinose aus arabischem Gummi nach beiden Methoden erhalten wurden (vgl. S. 87).

Diese so auffallende Aenderung meiner Präparate mit Bezug auf ihr Verhalten beim Erhitzen und dem Kupferoxyd gegenüber forderte nun natürlich zu einer Wiederholung der Polarisationsbestimmungen heraus. Die zu der folgenden Bestimmung dienende Cerasinose war bei 100—105° getrocknet.

$p$  Gewicht der Cerasinose 2,1650 Gr.

$q$  Gewicht des Wassers 23,6472 „

---

$p + q$  25,8122 Gr.

$$\varepsilon = \frac{2,1650}{25,8122} = 0,08388$$

$$\delta = 1,0324$$

$$l = 100 \text{ Millimeter}$$

$$\alpha = + 8,2^\circ \text{ als Mittel vieler Ablesungen.}$$

Hieraus folgt  $[\alpha]_D = + 94,68$ . Man sieht also, das was nach allem Vorhergehenden erwartet werden konnte, ist in der That eingetreten,

das molekulare Rotationsvermögen der Cerasinose ist ebenfalls gegen früher bedeutend erhöht, wenn es auch dem der Arabinose aus Kirschgummi noch nicht vollständig gleich geworden ist.

Ehe ich mich zu einer kurzen Zusammenfassung meiner Resultate wende, bleibt mir nun noch übrig, das zu beweisen, was bisher stillschweigend vorausgesetzt wurde, nämlich die Identität der aus Kirschgummi und arabischem Gummi entstehenden Endproducte, die bereits beide als Arabinose bezeichnet wurden. Ich wende mich daher zu der

#### Arabinose aus arabischem Gummi.

Dieser Zucker ist von SCHEIBLER entdeckt und beschrieben worden, nichtsdestoweniger zog ich es vor, des besseren Vergleichs wegen die Arabinose selbst darzustellen und zu untersuchen.

Die Arabinose wurde in genau derselben Weise aus arabischem Gummi dargestellt, wie die Arabinose aus Kirschgummi. Das dazu verwandte Gummi war ein Senegal-Gummi, welches etwa  $25^{\circ}$  nach links polarisirte. Nach öfterem Umkrystallisiren aus gewöhnlichem Alkohol wurde die Arabinose in vollkommen weißen krystallinischen Massen erhalten, die sich zwischen  $100-110^{\circ}$  trocknen ließen, ohne die mindeste Veränderung zu erfahren. Die zu den nachfolgenden Bestimmungen angewandten Substanzmengen wurden daher sämmtlich bei höherer Temperatur getrocknet. Die Analysen der Arabinose ergaben:

I	Angewandt	0,4500 Gr.	Arabinose,
	Gefunden	0,2650 „	H <sup>2</sup> O; 0,6610 Gr. CO <sup>2</sup> .
II	Angewandt	0,6115 „	Arabinose,
	Gefunden	0,3730 „	H <sup>2</sup> O; 0,8980 Gr. CO <sup>2</sup> .

Hieraus folgt:

	I	II	C <sup>6</sup> H <sup>12</sup> O <sup>6</sup>
C	40,07	40,03	40,00
H	6,53	6,77	6,67
O	53,40	53,20	53,33

Die Arabinose schmilzt ebenfalls bei ungefähr  $130^{\circ}$  unter schwacher Bräunung zu einer auch beim Erstarren amorph bleibenden Masse.

Zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Arabinose und Kupferoxyd wurden folgende Versuche ausgeführt, und zwar die zweite bis fünfte Versuchsreihe ebenfalls  $1\frac{1}{2}$  Jahre später und nach dem von MÄRKER modificirten Verfahren:

1)	0,1147 Gr. Arabinose	gaben	0,2555 Gr. CuO		
	—	„	„	0,2541	„ „
	—	„	„	0,2571	„ „
2)	0,0977	„	„	0,1790	„ Cu
3)	0,0782	„	„	0,1485	„ „
4)	0,0586	„	„	0,1155	„ „
5)	0,1045	„	„	0,1915	„ „
	—	„	„	0,1925	„ „
	—	„	„	0,1930	„ „
	—	„	„	0,1925	„ „
	—	„	„	0,1920	„ „

Auf 100 Theile Zucker und auf Kupferoxyd umgerechnet erhält man folgende Verhältnisse:

1)	100 Theile Arabinose	reduciren	222,8 Theile CuO		
2)	100	„	„	229,3	„ „
3)	100	„	„	237,7	„ „
4)	100	„	„	246,8	„ „
5)	100	„	„	230,3	„ „

Also auch hier wieder dasselbe Verhältniss, dass aus verdünnten Lösungen relativ mehr Oxyd reducirt wird, als aus concentrirten. Ferner erkennt man, dass die Differenzen bei Anwendung verschiedener Methoden nicht so bedeutend sind, dass aus diesem Umstande die früher (S. 84) mitgetheilten auffallenden Thatsachen erklärt werden könnten. Die Versuchsreihen 1 (angewandt 0,1147 Gr. Arabinose) und 5 (angewandt 0,1045 Gr.) sind ungefähr vergleichbar, die Resultate, wie aus obiger Tabelle hervorgeht, 223 und 230, liegen sich unbedingt näher, als die Resultate der mit den jüngeren und älteren Cerasinosepräparaten nach den beiden gewichtsanalytischen Methoden ausgeführten Bestimmungen (S. 80 und 84).

Es folgt ferner aus den vorstehenden Versuchen die Uebereinstimmung der Arabinose aus arabischem Gummi mit der aus Kirschgummi. Um dies übersichtlich zu machen, verknüpfe ich, wie dies MÄRKER für Dextrose gethan, die Resultate der Versuche 2, 3 und 4

97,7 Milligr. Arabinose	179,0 Milligr. Cu		
78,2	„	148,5	„ „
58,6	„	115,5	„ „

durch die Interpolationsformel

$$y = a + b \cdot x + cx^2$$

deren Constanten aus den Gleichungen

$$179,0 = a + 97,7 b + 97,7^2 c$$

$$148,5 = a + 78,2 b + 78,2^2 c$$

$$115,5 = a + 58,6 b + 58,6^2 c$$

wie folgt erhalten werden:

$$a = + 2,939$$

$$b = + 2,099$$

$$c = - 0,00304$$

Alsdann untersuche ich, ob diese Constanten auch für die Arabinose aus Kirschgummi gültig sind, wofür die Seite 78 u. 84 mitgetheilten Versuche die nöthige experimentelle Unterlage geben. Ich setze also in die Gleichung

$$y = a + bx + cx^2$$

für  $a$ ,  $b$  und  $c$  die eben für Arabinose aus arabischem Gummi berechneten Constanten, und für  $x$  die Gewichte der Arabinose aus Kirschgummi, welche bei den oben genannten Versuchen angewandt wurden, und berechne dann  $y$ , d. h. das reducirte Kupfer. Der Vergleich des berechneten Kupfers mit dem gefundenen ergibt den Grad der Uebereinstimmung zwischen beiden Arabinosen:

	Gefunden
$2,939 + 106,8 \cdot 2,099 + 106,8^2 \cdot - 0,00304 = 192,4$	191,9
$2,939 + 107,4 \cdot 2,099 + 107,4^2 \cdot - 0,00304 = 193,3$	194,2
$2,939 + 106,7 \cdot 2,099 + 106,7^2 \cdot - 0,00304 = 192,2$	191,5
$2,939 + 85,3 \cdot 2,099 + 85,3^2 \cdot - 0,00304 = 159,8$	159,8
$2,939 + 64,0 \cdot 2,099 + 64,0^2 \cdot - 0,00304 = 124,8$	125,0
$2,939 + 108,3 \cdot 2,099 + 108,3^2 \cdot - 0,00304 = 194,6$	195,9

Aus der in den meisten Fällen sehr nahen Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Werthe ist zu ersehen, dass die Arabinose aus arabischem wie aus Kirschgummi sich gegen alkalische Kupferoxydlösung gleich verhalten.

Ganz dasselbe lässt sich ferner aussprechen mit Bezug auf die Drehung der Ebene des polarisirten Lichts. Ich habe das molekulare Rotationsvermögen der Arabinose aus arabischem Gummi ebenfalls mit Hülfe eines WILD'schen Polaristrobometers für Natriumlicht bestimmt und dabei

$$[\alpha]_D = + 99,4$$

gefunden und zwar nach folgenden Beobachtungen:

$p$ Gewicht der Arabinose	= 2,1697 Gr.
$q$ Gewicht des Wassers	= 23,6108 „
$p + q$	= 25,7805 Gr.

$$\varepsilon = \frac{2,1697}{25,7805} = 0,08416 \text{ Gr.}$$

$$\delta = 1,0315$$

$$l = 100 \text{ Millimeter}$$

$$\alpha = + 8,63^\circ \text{ als Mittel vieler Ablesungen.}$$

Der Werth  $+ 99,4$  für Arabinose aus arabischem Gummi weicht nur unwesentlich von  $+ 99,8$  ab, der früher für Arabinose aus Kirschgummi (S. 78) gefunden wurde, so dass also zwischen beiden Zuckern in Bezug auf diese fundamentale Eigenschaft Uebereinstimmung herrscht.

Ich halte somit die Identität der Arabinose aus Kirsch- und aus arabischem Gummi für erwiesen, und daraus folgt weiter die Identität des arabischen Gummi's und des Kirschgummi's. Jene älteren Forscher, die diese Identität allerdings mehr auf Grund oberflächlicher Merkmale vertreten haben, sind im Rechte gewesen. Auch sonst verhalten sich beide Gummiarten bei der Verzuckerung, soweit sich dies beurtheilen lässt, ziemlich gleich; beide lassen sich leicht verzuckern und liefern beide neben unkrystallisirbaren Syrupen eine verhältnissmässig bedeutende Ausbeute an Arabinose, wodurch sie sich namentlich auch von dem Bassoragummi (vgl. die folgende Abhandlung) unterscheiden. Nur in einem Punkt traten während der vorstehenden Untersuchung bemerkenswerthe Unterschiede zwischen beiden Gummiarten hervor: das Kirschgummi lieferte als Zwischenproduct jene räthselhafte als Cerasinose bezeichnete Modification, bei dem arabischen Gummi war keine Spur davon zu bemerken. Die Cerasinose geht durch Einwirkung von Säuren in Arabinose über, auch nach längerem Stehen fand ich meine Cerasinosepräparate in Arabinose verwandelt, wobei möglicherweise allerdings nicht nachweisbare Reste der bei der Verzuckerung angewandten Säure mitgewirkt haben mögen. Diese Erscheinungen waren so neu und unter den Kohlehydraten ohne Parallele, dass ich Bedenken getragen hätte, sie zu veröffentlichen, wenn nicht die besonderen Eigenschaften der Cerasinose sich so ungesucht und aufdringlich dargeboten hätten, dass über die Richtigkeit der Beobachtungen vorderhand kein Zweifel entstehen konnte. Weitere Mittheilungen, die ich mir vorbehalte, werden hoffentlich über dieses Zwischenproduct mehr Licht verbreiten, über das Endproduct, die Arabinose, kann kein Zweifel mehr herrschen.

## UEBER DEN AUS TRAGANTH ENTSTEHENDEN ZUCKER

VON

HANS VON SANDERSLEBEN.

Das Traganthgummi ist nach GUÉRIN-VARY<sup>1</sup> ein Gemenge von Bassorin mit Arabin, und zwar bildet die letztere Substanz den löslichen, erstere den unlöslichen Theil des Gummi's. Auch hier sind es, was das Arabin anlangt, wesentlich die Löslichkeitsverhältnisse, wie bei dem Kirschgummi, durch welche die Bezeichnung gerechtfertigt wird. Weil das Traganthgummi eine in Wasser leicht lösliche gummöse Substanz enthält, wird es für arabinhaltig erklärt, ohne dass vor der Hand weitere Beweise für die Identität des Arabins aus Traganth mit jenem aus arabischem Gummi vorlägen. Zur Ausfüllung dieser Lücke habe ich den aus Traganth durch Einwirkung von Säuren entstehenden Zucker dargestellt und auf seine Identität mit der Arabinose aus arabischem Gummi geprüft.

Zur Darstellung wurde folgender Weg eingeschlagen: Ein halbes Kilogr. Traganthgummi wird in einer Schale mit 2—3 Liter destillirtem Wasser übergossen, dem man sofort die zur Inversion des Gummi's erforderliche Quantität Schwefelsäure (100 Gr.) zusetzt. Das Gemenge bleibt sodann 12—24 Stunden in der Kälte stehen, um ein völliges Aufweichen des Gummi's zu erzielen. Ist dies geschehen, so bringt man die Masse in einen Ballon und setzt sie darin 36 Stunden lang der Temperatur eines kochenden Wasserbades aus. Längeres Erhitzen ist unnöthig und führt nur dazu, die ohnehin geringe Ausbeute an krystallisirtem Zucker noch mehr zu verringern.

<sup>1</sup> *Annales de Chimie et de Physique*. 1832. 2. Serie. 49. Bd. S. 248.

Nach vollendeter Inversion wird die Flüssigkeit filtrirt und dem Filtrat so lange Bariumcarbonat in kleinen Portionen zugefügt, bis die Schwefelsäure vollständig neutralisirt ist. Man hüte sich hierbei vor größeren Ueberschüssen von Bariumcarbonat, da dieses sehr leicht in Lösung geht und später aus den Producten nur schwierig zu entfernen ist. Das Filtrat von dem schwefelsauren Baryt wird auf dem Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz eingedampft, und der Rückstand wiederholt mit absolutem Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung entfärbt man durch wiederholtes Filtriren durch Thierkohle, dampft abermals etwas ein, und fällt mit Aether. Der Niederschlag wird endlich in möglichst wenig 90procentigem Alkohol gelöst, und die Lösung der Ruhe überlassen. Nun beginnen nach Verlauf mehrerer Wochen, oft aber auch erst nach Monaten am Boden des Gefäßes krystallinische Ausscheidungen, die, sobald sie sich nicht weiter zu vermehren scheinen, durch Auswaschen mit Alkohol und Abpressen zwischen Fließpapier von der Mutterlauge befreit werden.

Der krystallisirte Zucker gleicht in jeder Beziehung der Arabinose. Seine Zusammensetzung ist gleichfalls  $C^6H^{12}O^6$ , wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

I	Angewandt	0,4815	Gr. Substanz,
	Gefunden	0,2870	„ $H^2O$ ; 0,7075 Gr. $CO^2$ .
II	Angewandt	0,5420	„ Substanz,
	Gefunden	0,3305	„ $HO^2$ ; 0,7965 Gr. $CO^2$ .

Das ist procentisch:

	I	II	$C^6H^{12}O^6$
C	40,08	40,07	40,00
H	6,62	6,77	6,67
O	53,30	53,16	53,33

Die Lösung des Zuckers dreht die Ebene des polarisirten Lichts stark nach rechts. Zur Bestimmung seines molekularen Rotationsvermögens wurden mit Hülfe eines WILD'schen Polaristrobometers gegen Natriumlicht folgende Beobachtungen ausgeführt:

$$\begin{array}{rcl}
 p & \text{Gewicht des Zuckers} & 2,1495 \\
 q & \text{Gewicht des Wassers} & 23,6565 \\
 \hline
 p + q & & 25,8060 \\
 \epsilon & = \frac{2,1495}{25,8060} & = 0,0833 \\
 \delta & = & 1,0322 \\
 \alpha & = & + 8,47 \\
 [\alpha]_D & = & + 98,6
 \end{array}$$

Diese Zahl weicht ebenfalls nur unwesentlich von der früher (vgl. die vorgehende Abhandlung S. 89) für Arabinose aus arabischem Gummi gefundenen ab, und man muss daher den krystallisirten Zucker aus Traganthgummi für identisch mit jenem Zucker ansehen. Der von GUÉRIN-VARY als Arabin bezeichnete Bestandtheil des Traganthgummi's trägt somit diese Bezeichnung mit vollem Rechte. Neben dem Arabin kommt in dem Traganthgummi noch ein zweiter als Bassorin bezeichneter Stoff vor, der von dem Arabin bestimmt verschieden sein soll. Letzteres ist ebenfalls unzweifelhaft richtig, denn dieser Stoff liefert durch Einwirkung von Säuren zwar auch einen Zucker, aber einen solchen, der unter keiner Bedingung zum Krystallisiren zu bringen ist, sondern syropförmig bleibt und dadurch die Darstellung der Arabinose im höchsten Grade erschwert. Weder bei dem arabischen noch bei dem Kirschgummi hat man in diesem Grade mit schmierigen Nebenproducten zu kämpfen, wie gerade hier. Das Traganthgummi besteht nach GUÉRIN-VARY aus 33,10 pCt. Bassorin, 53,3 pCt. Arabin und 13,6 pCt. Wasser und Asche. Abgesehen von sonstigen Bedenken, die man über so genaue Zahlenangaben in einem solchen Falle etwa haben könnte, sprechen die Resultate meiner Versuche nicht gerade für eine solche Zusammensetzung des Traganth's. Eher würde ich mich, nach meinen Ausbeuten zu schliessen, der Vermuthung zuneigen, dass das Arabin nur einen geringen Antheil an der Zusammensetzung des Traganth's haben, ja in diesem manchmal ganz fehlen könnte.

---



# UEBER DIE BESTIMMUNG REDUCIRENDER ZUCKER NEBEN ROHRZUCKER

VON

DR. FRIEDRICH HEINRICH.

Die ausgezeichnete Methode von FEHLING zur Bestimmung reducirender Zucker mit Hülfe einer alkalischen Kupferoxydlösung liefert bekanntlich sichere Resultate, wenn aufser den genannten Zuckerarten keine anderen Kohlehydrate gleichzeitig in Lösung sind. Ungleich schwieriger wird die Aufgabe, wenn es darauf ankommt, einen reducirenden Zucker in einer Flüssigkeit zu bestimmen, welche daneben eine Substanz enthält, die wie Rohrzucker, ohne unmittelbar reducirend zu wirken, doch sehr leicht in eine reducirend wirkende Verbindung übergeht. In diesem Falle hängen die Resultate häufig von nebensächlichen Umständen ab. Die Art und Dauer des Kochens, die gröfsere oder geringere Schnelligkeit, mit der die Operationen ausgeführt werden, haben einen merkbaren Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate, weil je nachdem gröfsere oder geringere Mengen des unwirksamen Kohlehydrats unter dem Einfluss der stark alkalischen Lösung in reducirenden Zucker übergehen.

Es ist nun von SACHSSE<sup>1</sup> in neuerer Zeit ebenfalls ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung reducirender Zucker angegeben worden. Bei demselben verwendet man eine alkalische Jodquecksilberlösung, zu welcher man die Zuckerlösung so lange hinzuffliessen lässt, bis alles Quecksilber ausgefällt ist. Die Einzelheiten des Verfahrens, soweit sie für das Folgende in Betracht kommen, sind diese:

---

<sup>1</sup> SACHSSE, *Chemie u. Physiologie der Farbstoffe etc.* S. 213.

Zur Bereitung der Flüssigkeit löst man 18 Gr. reines Jodquecksilber mit Hülfe von 25 Gr. Jodkalium in Wasser, setzt zu dieser Lösung eine Lösung von 80 Gr. Aetzkali in Wasser und verdünnt auf 1000 CC. Zu den Bestimmungen verwendet man je 40 CC. Der Wirkungswerth dieses Volumens muss natürlich bekannt sein. SACHSSE hatte in seiner ersten Mittheilung über die Methode angegeben, dass gerade 0,1501 Gr. Dextrose nöthig seien, um 40 CC der Quecksilberlösung zu reduciren, in einer zweiten Mittheilung<sup>1</sup> änderte er selbst diese Zahl in 0,1342 Gr. um, nachdem er gefunden hatte, dass die Dextrose, mit deren Hülfe der Werth 0,1501 festgestellt wurde, nicht absolut rein war. Die Zahl 0,1342 fand auch SOXHLET bestätigt<sup>2</sup> und endlich auch ich (vgl. unten) bei der ersten Versuchsreihe. Bei einer zweiten Reihe von Versuchen, bei der ein frisches Jodquecksilberpräparat zur Verwendung kam, war der Wirkungswerth der Lösung ein etwas geringerer: 0,1278 Dextrose auf 40 CC der Quecksilberlösung. Es würde dies einer Verunreinigung des angewandten Jodquecksilbers von etwa 4,4 pCt. gleichkommen, wenn man überhaupt nach dieser Richtung die Ursache der Differenz suchen will. Mag dieselbe indess gewesen sein, welche sie will, jedenfalls wird man gut thun, wenn man, wie dies auch bei anderen volumetrischen Methoden üblich ist, den Wirkungswerth einer frisch bereiteten Jodquecksilberlösung erst gegen reine Dextrose stellt. In diesem Falle wäre natürlich auch die Verwendung eines nicht ganz reinen Jodquecksilberpräparates von keiner Bedeutung.

So wenig die Brauchbarkeit der Methode nach allen bisher vorliegenden Erfahrungen in Zweifel gezogen werden kann, sobald es sich um Lösungen von Dextrose oder Invertzucker allein handelt, so wenig ist dieselbe Methode anwendbar, wenn es sich um Lösungen handelt, die neben einem reducirenden Zucker noch ein anderes Kohlehydrat enthalten. Der Grund der Unbrauchbarkeit in dieser Richtung ist natürlich der gleiche, der schon oben bezüglich der FEHLING'schen Lösung geltend gemacht wurde, nämlich der gleichfalls hohe Alkaligehalt der SACHSSE'schen Flüssigkeit. Derselbe wirkt offenbar während der Operation invertirend auf den Rohrzucker und vermehrt somit die Menge des reducirenden Zuckers.

<sup>1</sup> *Sitzungsberichte der Naturforsch. Gesellsch. zu Leipzig*. 4. Jahrg. 1877 S. 22.

<sup>2</sup> *Erster Bericht üb. Arbeiten d. landw.-chem. Vers.-Stat. zu Wien*. 1877 S. 88.

Ich legte mir sonach die Frage vor, ob es möglich sei, den Alkaligehalt der Quecksilberlösung; unbeschadet ihrer sonstigen Eigenschaften, auf ein dem Rohrzucker ungefährliches Maß herabzusetzen. Zur Lösung dieser Aufgabe stellte ich mir mehrere Lösungen von verschiedenem Alkaligehalt her. Die erstere derselben war genau nach der alten Vorschrift von SACHSSE bereitet und enthielt also im Liter 80 Gr. Aetzkali. 40 CC dieser Lösung, enthaltend 0,72 Gr.  $\text{HgJ}^2$ , entsprechen genau 0,1338 Gr. Dextrose, ein Werth, der also mit der zweiten von SACHSSE gefundenen Zahl (0,1342) so gut wie übereinstimmt. Eine zweite gleiche Lösung mit nur 40 Gr. Aetzkali im Liter zeigte noch genau dasselbe Verhältniss zu Dextrose, ebenso eine dritte und vierte mit 16 und 8 Gr. Aetzkali im Liter. Dagegen traten bei Versuchen mit einer fünften Lösung, zu welcher ich nur 4 Gr. Aetzkali auf 1000 CC. setzte, Unregelmässigkeiten auf. Das Quecksilber wurde nicht mehr vollständig durch die Dextrose reducirt, so dass auch nach fortgesetztem Zusatz der Zuckerlösung immer noch Quecksilber in der Flüssigkeit mit Hülfe der Zinnoxidullösung nachgewiesen werden konnte. Um nun einerseits dem letzten unbrauchbaren Verhältniss zwischen Kali und Gesamtvolumen nicht zu nahe zu kommen, und andererseits eine Flüssigkeit mit möglichst geringem Inversionsvermögen zu erhalten, habe ich mich für einen Zusatz von 10 Gr. Aetzkali pro Liter entschieden. Diese Normallösung enthält also in 1000 CC 25 Gr. KJ, 18 Gr.  $\text{HgJ}^2$  und 10 Gr. KHO.

Die zu den gleich anzuführenden Versuchen angewandte Lösung (mit frischem Jodquecksilber bereitet) wurde gegen eine Lösung von 6 Gr. wasserfreiem, reinem Traubenzucker in 1000 CC gestellt. Es wurde bei mehreren übereinstimmenden Versuchen gefunden, dass 21,3 CC dieser Zuckerlösung gerade 40 CC der Quecksilberlösung zu reduciren im Stande sind. Diese 21,3 CC enthalten 0,1278 Dextrose. Mit derselben Quecksilberlösung wurden nun Gemische von Dextrose und Rohrzucker untersucht. Den Erfolg dieser Versuche, ebenso wie die Zusammensetzung dieser Gemische ersieht man aus folgender Tabelle:

Angewandt in 1000 CC				Verbraucht gegen 40 CC $\text{HgJ}^2$
6 Gr. Dextrose	5 Gr. Rohrzucker			21,3 CC
6 „	10 „	„	„	21,3 „
6 „	15 „	„	„	21,3 „
6 „	20 „	„	„	21,3 „

Da hiernach von diesen Mischungen genau dasselbe Volumen zur Reduction von 40 CC der Quecksilberlösung verbraucht wird, wie von der obigen reinen Lösung von 6 Gr. Dextrose in 1000 CC, so folgt daraus, dass der Zusatz des Rohrzuckers ohne Einfluss gewesen ist.

Bei den weiteren Versuchen wurde statt der Dextrose Invertzucker benutzt. Die Bestimmung von Invertzucker neben Rohrzucker ist ein in der Zuckerindustrie vorkommendes Problem, wobei es indess sich um Bestimmung minimaler, nur wenige Zehntel Procente nicht übersteigender Mengen von Invertzucker handelt. Ich habe zunächst versucht, wie weit die Jodquecksilberlösung mit nur 10 Gr. Aetzkali im Liter brauchbar sei zur qualitativen Nachweisung von Invertzucker neben Rohrzucker. Hierbei tritt ein Umstand förderlich auf, den ich vorgreifend erörtern muss. Wenn man geringe Mengen von reducirendem Zucker mit überschüssiger Jodquecksilberlösung erhitzt, so geht, mindestens nicht von Anfang an, die Reduction nicht bis zum Quecksilber herab, das dann als ein grauer unscheinbarer Niederschlag auftritt, sondern es zeigt sich ein grüngelber Niederschlag, jedenfalls aus Quecksilberjodür oder Jodidjodür bestehend, durch dessen Färbung die Empfindlichkeit der Reaction außerordentlich unterstützt wird. Es ist daher bei der Nachweisung von Invertzucker neben Rohrzucker mit Hilfe von Jodquecksilber wesentlich, dass man die Quecksilberlösung zu der kalten und nicht zu der heißen Zuckerlösung setzt. Im ersteren Fall beobachtet man dann beim Erhitzen zuerst das Auftreten des grüngelben Niederschlags, der höchstens bei längerem Erhitzen durch weitere Reduction in einen grauen, schwer sichtbaren Niederschlag von Quecksilber übergeht, im letzteren Falle kann man die Reduction leicht ganz übersehen, wenn sie unter Mitwirkung der Wärme eine plötzliche und totale ist.

Es wurden folgende Versuche angestellt und öfter wiederholt:

1) 5 Gr. reine Rohrzuckerkrystalle wurden in ungefähr 40 CC Wasser gelöst, und hierzu 1 CC der Quecksilberlösung gesetzt. Beim Kochen, auch wenn es bis zu 5 Minuten fortgesetzt wurde, erfolgte keine Ausscheidung eines Niederschlags, höchstens nach 12—24stündigem Stehen der Flüssigkeit in der Kälte hatte sich ein kaum sichtbarer grüngelber Hauch am Boden abgesetzt, wobei ich es dahin gestellt sein lasse, ob die Entstehung dieses Niederschlags auf ursprünglich vorhandenen, oder auf im Verlauf der Zeit gebildeten Invertzucker zu schieben sein möchte.

2) 5 Gr. desselben Rohrzuckers wurden in 40 CC Wasser gelöst, und hierzu 0,4 CC enthaltend 0,0025 Gr. Invertzucker gefügt. Die Mischung enthielt demnach 0,05 pCt. Invertzucker. Es entstand beim Kochen mit 1 CC Quecksilberlösung ein sehr deutlicher gelblichgrüner Niederschlag.

3) 5 Gr. desselben Rohrzuckers, in 40 CC Wasser gelöst, wurden versetzt mit 1 CC  $\text{HgJ}^2$  und 0,2 CC enthaltend 0,00125 Gr. Invertzucker oder 0,025 pCt. Die Reaction trat beim Erhitzen immer noch deutlich und unzweifelhaft auf.

4) 5 Gr. gewöhnlichen Hutzuckers, in 40 CC Wasser gelöst und mit 1 CC Quecksilberlösung versetzt, gaben beim Kochen ebenfalls deutliche Reaction, etwa dem zweiten Versuch entsprechend.

Eine alkalische Jodquecksilberlösung ist bekanntlich, wie NESSLER<sup>1</sup> gefunden hat, eines der feinsten Mittel zur Entdeckung von Ammoniak, indem dieses beim Zusammenbringen mit der Jodquecksilberlösung sofort eine gelbliche oder bräunliche Fällung oder Färbung erzeugt. Es wäre daher die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass Zweifel entstehen könnten, ob der beim Kochen mit Rohrzuckerlösung und alkalischer Jodquecksilberlösung entstehende Niederschlag auf Invertzucker, oder auf Spuren von Ammoniaksalzen gedeutet werden müsste. Ich habe mich indess davon überzeugt, dass die alkalische Jodquecksilberlösung von der Beschaffenheit, wie ich sie anwende, auf Ammoniaksalze ohne Einwirkung ist, weil es ihr an genügendem Kali fehlt. Es wurde zu diesem Zwecke eine Salmiaklösung bereitet, die in 250 CC 1 Gr. Salmiak oder 0,32 Ammoniak enthielt, von dieser Lösung wurden 2,0 CC entsprechend 0,0026 Gr., 1,0 CC entsprechend 0,0013 Gr. und 0,5 CC entsprechend 0,00065 Gr. Ammoniak auf je 40 CC verdünnt und mit 1 CC der Jodquecksilberlösung versetzt. Es trat bei keiner dieser Lösungen eine Reaction auf, weder in der Kälte, noch beim Erhitzen, noch beim Erkalten. Bei allen drei Lösungen erfolgte aber sofort ein intensiver röthlicher Niederschlag, sobald etwas Kalilauge hinzugefügt wurde.

Bei der quantitativen Bestimmung sehr geringer Mengen von Invertzucker im Rohrzucker muss natürlich ein sehr geringes Volumen Quecksilberlösung angewandt werden, da andernfalls die Volumina Zuckerlösung, die bis zur vollständigen Reduction nothwendig wären, allzubedeutend sein würden. Ich habe, wie weiter unten ausführlich erörtert werden wird, höchstens 5, in manchen Fällen sogar nur 2,5 CC Quecksilberlösung zur Bestimmung angewandt. Aber

<sup>1</sup> Chem. Central-Blatt. 1856 S. 529.

SACHSSE, Untersuchungen.

auch dann, wenn nur 5 CC Quecksilberlösung angewandt werden, ist das von sehr verdünnten Zuckerlösungen zur Reduction erforderliche Volumen immerhin noch beträchtlich genug, und kann leicht 50 CC erreichen. Es fragte sich daher zunächst, ob die Titrestellung, die man mit einer concentrirteren Invertzuckerlösung gegen 40 CC Quecksilberlösung vorgenommen, als maßgebend angesehen werden dürfe in solchen Fällen, wo es sich um die Wirkung verdünnter Zuckerlösung gegen ein geringes Volumen Quecksilberlösung handelt. Der Versuch hat die Frage verneint, wie aus dem Folgenden hervorgeht:

1,1877 Gr. vollständig reiner Rohrzucker wurden in Invertzucker = 1,2502 Gr. verwandelt und in 200 CC Wasser gelöst. Von dieser Lösung wurden bei mehreren übereinstimmenden Versuchen genau 19,0 CC zur Ausfällung von 40 CC Quecksilberlösung verwandt, oder 0,11877 Gr. Invertzucker entsprechen 40 CC Quecksilberlösung. Von derselben Lösung wurden 19 CC entsprechend 0,11877 Invertzucker auf 400 CC gebracht, und diese zum Titriren gegen 5 CC Quecksilberlösung verwandt, es wurden bis zur Endreaction 55 CC verbraucht. Diese 55 CC enthalten aber 0,01633 Gr. Invertzucker, während bei dem oben angeführten ersten Versuch mit concentrirter Zuckerlösung 40 CC Quecksilberlösung 0,11877 Gr. Invertzucker oder 5 CC Quecksilberlösung 0,01485 Gr. Invertzucker entsprechen.

Aus diesen Versuchen folgt, dass beim Arbeiten mit sehr verdünnten Zuckerlösungen der Eintritt der Endreaction etwas verzögert wird, und hieraus geht die Nothwendigkeit hervor, bei der Bestimmung sehr geringer Mengen von Invertzucker die zu verwendende Jodquecksilberlösung gegen eine sehr verdünnte Zuckerlösung zu stellen.

Ich habe es für passend erachtet, in solchen Fällen, wo es sich um Invertzuckerbestimmungen im Rohrzucker in Mengen von 0,2 pCt. und darunter handelte, zur Titrirung der Quecksilberlösung eine Lösung von nur 0,06342 Invertzucker in 200 CC Wasser anzuwenden, und diese gegen 5 CC der Quecksilberlösung zu stellen.

Die näheren Daten der Versuche zur Titrestellung sind die folgenden: 1,2684 Gr. Invertzucker, erhalten durch Inversion von 1,2050 Gr. reinen Rohrzuckers, wurden in 200 CC Wasser gelöst und hiervon 10 CC mit 0,06342 Gr. Invertzucker auf 200 CC verdünnt. Von dieser Lösung wurden

gegen	verbraucht	mit
5 CC HgJ <sup>2</sup> -Lösung	54 CC Zuckerlösung	0,0171 Gr. Invertzucker
5 „ „	54 „ „	0,0171 „ „
5 „ „	53 „ „	0,0168 „ „
5 „ „	52 „ „	0,0165 „ „
Mittel 0,0168 Gr. Invertzucker.		

Dieses Mittel ist die den folgenden Berechnungen zur Grundlage dienende Zahl.

Zu den weiteren Versuchen wurden mit der obigen Invertzuckerlösung (1,2684 Gr. in 200 CC) und mit dem Rohrzucker, der oben zu den qualitativen Prüfungen unter 1 gedient hatte und dabei als rein erkannt worden war, Gemische hergestellt, welche von etwa 0,2 bis 0,05 pCt. Invertzucker enthielten. Ich wende mich nun zur Besprechung einzelner Versuche:

1) 63 Gr. Rohrzucker wurden mit 15,5 CC, enthaltend 0,1110 Invertzucker, vermischt und zu einer klaren Lösung auf 200 CC verdünnt. Hiernach betrug der Invertzuckergehalt des Gemisches 0,17 pCt. Zur vollständigen Reduction der 5 CC Quecksilberlösung wurden verbraucht: a) 30,2 CC, b) 30,6 CC. Diese Volumina enthalten somit nach der obigen Titrestellung 0,0168 Gr. Invertzucker, was auf die ursprünglichen 200 CC umgerechnet a) 0,1112, b) 0,1098 Gr. Invertzucker giebt, statt der angewandten 0,1110 Gr.

2) 63 Gr. Rohrzucker wurden mit 15 CC, enthaltend 0,09512 Gr. Invertzucker, vermischt und zu 200 CC klar gelöst. Der Invertzuckergehalt des Gemisches war somit 0,15 pCt. Verbraucht wurden gegen 5 CC Quecksilberlösung: a) 35,5 CC, b) 35,5 CC, c) 35,5 CC. Sonach enthalten die ursprünglichen 200 CC nach allen drei Versuchen 0,0946 Gr. Invertzucker statt der angewandten 0,09512 Gr.

3) 63 Gr. Rohrzucker wurden mit 10 CC, enthaltend 0,06342 Gr. Invertzucker, vermischt und zu 200 CC gelöst. Das Zuckergemisch enthielt somit 0,10 pCt. Invertzucker. Verbraucht wurden gegen 5 CC Quecksilberlösung a) 51 CC, b) 51 CC, c) 53 CC, d) 53 CC. Auf das ursprüngliche Volumen von 200 CC umgerechnet erhält man hieraus: a) 0,0660, b) 0,0660, c) 0,0634, d) 0,0634 Gr. Invertzucker statt der angewandten 0,06342 Gr.

Bei dem Titriren von Invertzuckermengen unter 0,1 pCt. stellten sich Schwierigkeiten ein. Es ergab sich zunächst die Nothwendigkeit, um allzugroße Flüssigkeitsmengen zu vermeiden, mit dem anzuwendenden Volumen der Quecksilberlösung noch weiter herabzugehen und statt 5 CC Quecksilberlösung nur 2,5 CC anzuwenden, die nach den früheren Titrestellungen gegen 5 CC also 0,0084 Gr. Invertzucker entsprechen, d. h. durch dieses Gewicht vollständig reducirt werden.

Aber auch dann, wenn man soweit herabgeht, ist unter Umständen das zur vollständigen Reduction erforderliche Volumen Zuckerlösung noch bedeutend genug, und es tritt dann häufig eine beträchtliche Verzögerung der Endreaction ein. Diese Verzögerung rührt von der allzugroßen Verdünnung her, welche das Alkali der Jodquecksilberlösung unter diesen Umständen erleidet, und lässt sich heben, wenn man den 2,5 CC Jodquecksilberlösung noch 2,5 CC einer Kalilösung zusetzt, die bereitet ist durch Auflösung von 10 Gr.

Aetzkali in 1000 CC, sonach also genau eben so viel Kali im Liter enthält, wie die Jodquecksilberlösung. Die Belege hierzu sind aus den weiter unten mitzutheilenden Versuchen unter 5 zu ersehen.

Die Versuche ergaben die folgenden Resultate:

4) 63 Gr. Rohrzucker wurden mit 7,5 CC, enthaltend 0,0475 Gr. Invertzucker, vermischt und zu 200 CC klar gelöst. Das Zuckergemisch enthielt somit 0,075 pCt. Invertzucker. Zur vollständigen Reduction von 2,5 CC Quecksilberlösung (der 2,5 CC der verdünnten Aetzkalilösung zugesetzt war) waren erforderlich a) 36 CC, b) 35 CC, c) 34 CC. Die Volumina enthalten somit nach Titrestellung 0,0084 Gr. Invertzucker, was auf die ursprünglichen 200 CC umgerechnet ergibt: a) 0,0461, b) 0,0480, c) 0,0494 Gr. Invertzucker statt der angewandten 0,0475 Gr.

5) 63 Gr. Rohrzucker wurden mit 5 CC, enthaltend 0,0317 Gr. Invertzucker, vermischt und zu 200 CC gelöst. Das Zuckergemisch enthielt somit 0,05 pCt. Invertzucker. Zur vollständigen Reduction von 2,5 CC Quecksilberlösung (mit 2,5 CC Kalilösung versetzt) waren erforderlich: a) 48 CC, b) 46 CC, c) 47 CC. Hieraus berechnen sich für die ursprünglichen 200 CC die wenigstens noch annähernd richtigen Zahlen a) 0,0350, b) 0,0365, c) 0,0357 Gr. Invertzucker statt der angewandten 0,0317 Gr. Ein ganz falsches Resultat stellt sich aber heraus, wenn man es unterlässt der Quecksilberlösung die 2,5 CC Kalilösung hinzuzufügen. Bei Wiederholung des Versuchs 5 unter diesen Umständen trat die Endreaction nicht mehr bei 46—48 CC, sondern zwischen 60 und 65 CC ein, woraus sich 0,0280 resp. 0,0258 Gr. Invertzucker für 200 CC berechnen.

Auch der folgende, sonst ohne große Sorgfalt angestellte Versuch zeigt wenigstens die Nothwendigkeit des Kalizusatzes sehr deutlich. Mit einer Lösung, die in 200 CC 63 Gr. Rohrzucker und 0,0577 Gr. Invertzucker enthielt, trat gegen 2,5 CC Quecksilberlösung, die mit 2,5 CC Kali vermischt waren, ziemlich richtig die Endreaction nach Zusatz von 31 CC ein, woraus sich 0,0542 Gr. Invertzucker berechnen. Wurde jedoch der Kalizusatz weggelassen, so erfolgte die Endreaction erst nach Zusatz von 41 CC, woraus sich das ganz fehlerhafte Resultat von 0,041 Gr. Invertzucker berechnet.

Bezüglich der Ausführung der Operation seien noch folgende, allgemeine Bemerkungen gestattet: Man lässt selbstverständlich die Zuckerlösung zu der Quecksilberlösung hinzufließen, nachdem man diese bis zum Siedepunkt erhitzt hat. Der weitere Zufluss der Zuckerlösung wird so regulirt, dass die Flüssigkeit nie längere Zeit aus dem Sieden kommt. Namentlich lasse man vor Herausnahme der Proben die Flüssigkeit erst ordentlich aufkochen. Die Nothwendigkeit, besonders rasch zu verfahren, hat sich nie herausgestellt, man kann mit aller Ruhe operiren, ohne einen ungünstigen Einfluss des Rohrzuckers befürchten zu müssen.



UEBER DIE ZERSETZUNG  
STICKSTOFFHALTIGER ORGANISCHER VERBINDUNGEN  
DURCH SALPETRIGE SÄURE

VON

DR. FRIEDRICH HEINRICH.

Vor einigen Jahren hat SACHSSE<sup>1</sup> eine Methode zur quantitativen Bestimmung gewisser Amidosubstanzen angegeben, welche, wie z. B. Asparagin und Leucin, als Spaltungsstücke der Eiweißsubstanzen bei gewissen Vegetationsprocessen eine hervorragende Rolle spielen. Zu diesem Zwecke bediente sich SACHSSE der salpetrigen Säure, die in Berührung mit den genannten stickstoffhaltigen Substanzen bekanntlich Stickstoff entwickelt, der mit Hülfe passender Vorrichtungen gemessen werden kann, um als Maß für die zu bestimmende Amidosubstanz zu dienen. Zur Entwicklung der salpetrigen Säure hat sich SACHSSE zweier Substanzen bedient, einmal des salpetrigsauren Kali's, aus welchem auf Zusatz stärkerer Säuren salpetrige Säure frei wird, das andere Mal der rothen rauchenden Salpetersäure, deren Untersalpetersäure auf Wasserzusatz gleichfalls salpetrige Säure liefert. Je nachdem man das eine oder das andere der genannten Reagentien benutzt, muss man bei der Ausführung der quantitativen Bestimmung verschiedene Wege einschlagen, deren Einzelheiten ich hier übergehen kann, da sie in den citirten Publicationen SACHSSE's ausführlich beschrieben worden sind.

---

<sup>1</sup> *Landwirthschaftl. Versuchs-Stationen.* XVII. Bd. 1874 S. 321; ferner: *Chemie und Physiologie der Farbstoffe etc.* S. 258.

Leider findet man auch beim sorgfältigsten Arbeiten immer 1 CC Gas zu viel, ein Fehler, der so regelmässig auftritt, dass ihn SACHSSE als constant von dem jemaligen Resultat abzuziehen empfiehlt. Auch bei meinen Versuchen, die ich im Nachstehenden mittheilen werde, habe ich mich zu dieser Correctur berechtigt geglaubt. Es sei daher gleich hier die Bemerkung gestattet, dass die in den folgenden Tabellen unter 2 aufgeführten CC bereits diese um 1 CC corrigirten Werthe sind. Man erhält also die wirklich gefundenen CC, wenn man in allen Fällen 1 CC hinzurechnet.

Aufser dem Asparagin und Leucin treten aber, auch abgesehen von den Proteinsubstanzen, noch andere stickstoffhaltige Körper in den Pflanzen auf, deren Verhalten zu salpetriger Säure theils unsicher, theils gänzlich unbekannt ist. Diese Stoffe sind vor allen gewisse Amin- und Ammoniumbasen, welche gewöhnlich unter dem Namen der Alkaloide zusammengefasst werden. Ferner gehört hierher das Trimethylamin, welches allerdings nur ein beschränktes Vorkommen zeigt, aber doch in gewissen Pflanzen, namentlich im Kraute von *Chenopodium Vulvaria*, in den Blüthen verschiedener *Crataegus*-Arten u. a. m. bereits nachgewiesen ist, dann das Betain aus dem Saft der Runkelrüben, endlich die stickstoffhaltigen Glykoside, wie Amygdalin und Solanin.

Will man den nach dem Verfahren von SACHSSE aus Auszügen pflanzlicher Organe entwickelten Stickstoff einigermaßen sicher deuten, so muss man wenigstens wissen, welche Klassen stickstoffhaltiger Verbindungen unter den bei jenem Verfahren einzuhaltenden Bedingungen zersetzt, und in welcher Weise dieselben zersetzt werden. Ich habe daher versucht, diese Lücke auszufüllen, indem ich die stickstoffhaltigen Bestandtheile der Pflanze, soweit sie mir zugänglich waren, der Behandlung mit salpetriger Säure unterwarf. Aber nicht nur die stickstoffhaltigen Verbindungen des Pflanzenreichs, sondern die stickstoffhaltigen Verbindungen überhaupt sind, mindestens was die dabei eintretenden quantitativen Verhältnisse anlangt, in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure nur unvollkommen erforscht, und so erweiterte ich denn die mir anfangs nur mit Rücksicht auf die phytochemische Analyse gestellte Aufgabe auf die Erforschung des Verhaltens stickstoffhaltiger Körper überhaupt, einerlei welchen Ursprungs, gegen salpetrige Säure.

Bei der Mittheilung meiner Versuche, zu der ich nun übergehe,

sehe ich daher ab von der Anordnung der untersuchten Verbindungen nach ihrem Vorkommen, sondern werde dieselben mit Rücksicht auf ihre chemische Constitution zur Besprechung bringen.

I. Die Amin- oder Ammoniumbasen und die Alkaloide.  
Aus diesen Reihen wurden untersucht:

Aethylamin . . . . .	$C^2H^5NH^2$ ,
Triaethylamin . . . . .	$(C^2H^5)^3N$ ,
Tetraethylammoniumjodür . . . . .	$(C^2H^5)^4NJ$ ,
Betainchlorhydrat . . . . .	$C^5H^{11}NO^2HCl$ ,
Berberin . . . . .	$C^{30}H^{17}NO^4$ ,
Coniin . . . . .	$C^8H^{15}N$ ,
Chinin . . . . .	$C^{30}H^{34}N^2O^2$ .

Alle diese Substanzen entwickeln mit rauchender Salpetersäure keinen Stickstoff. A. W. HOFMANN hat früher<sup>1</sup> gezeigt, dass das Aethylamin sich mit salpetriger Säure in salpetrigsauren Aethyläther, Wasser und Stickstoff zersetzt, wobei indess die Reaction nicht ganz glatt verläuft, da sich neben den eben genannten Producten auch ein gelbes aromatisches Oel bildete, vermuthlich das Nitrosoaethylin, welches später GEUTHER<sup>2</sup> ebenfalls durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Diaethylamin und Triaethylamin erhalten hat. Die Art, in welcher die genannten Forscher die salpetrige Säure einwirken ließen, war indess insofern von meinem Verfahren ganz verschieden, als dieselben salpetrige Säure theils in schwach saurer, theils in neutraler Lösung als salpetrigsaures Kali anwandten. Es zeigte sich hierbei eine von den primären nach den tertiären Basen sich vergrößernde Widerstandsfähigkeit gegen die salpetrige Säure. Ueber das Verhalten der Ammoniumbasen gegen salpetrige Säure scheinen bis jetzt noch keine Untersuchungen vorzuliegen. Eben so wenig über das der oben genannten Alkaloide mit Ausnahme des Coniins, welches nach WERTHEIM<sup>3</sup> durch Einleiten von salpetriger Säure das Azoconhydrin liefert.

II. Harnsäure und die Ureide zeigten in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure, in Form von rauchender Salpetersäure angewandt, eine überraschende Mannigfaltigkeit.

1. Harnsäure  $C^5H^4N^4O^3$ .

<sup>1</sup> *Liebig's Ann. d. Chemie u. Pharmacie.* 1850. 75. Bd. S. 356.

<sup>2</sup> Ebendasselbst 1863. 128. Bd. S. 151; *Zeitschrift f. Chemie.* 1866 S. 513.

<sup>3</sup> *Liebig's Ann. d. Chemie u. Pharmacie.* 1862. 123. Bd. S. 157.

Es wurden vier Bestimmungen ausgeführt, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind. Zur Erklärung der letzteren sei noch Folgendes bemerkt. In Columnne 1 findet man das Gewicht der angewandten Substanz; 2 enthält die gefundenen CC Stickstoff unter den unter 3 und 4 angegebenen Barometer- und Thermometerverhältnissen; 5 giebt das auf 760 MM und 0° reducirte Volumen von 2 an; endlich 6 das daraus durch Multiplication mit 0,001256 gefundene Gewicht des Stickstoffs.

1	2	3	4	5	6
0,0775	11,3	747	13	10,44	0,0131
0,1695	25,0	745	11	23,23	0,0292
0,0560	8,4	750	16	7,69	0,0096
0,2660	40,5	753	17	37,05	0,0465

Die unter 6 aufgeführten Stickstoffmengen stammen indess nur zur Hälfte aus der Harnsäure, zur anderen Hälfte aus der salpetrigen Säure. Bei der nun folgenden atomistischen Berechnung sind daher nur die Hälften der unter 6 angeführten Gewichte des Stickstoffs benutzt. Es entwickelt hiernach das Molekül oder 168 Gew.-Thle. Harnsäure  $C^5H^4N^4O^3$

14,09 Gew.-Thle. N oder 1,00 Atom

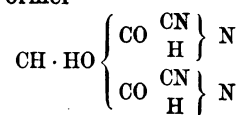
14,70 „ „ „ 1,05 „

14,40 „ „ „ 1,03 „

14,70 „ „ „ 1,05 „

14,47 Gew.-Thle. N oder 1,03 Atom im Mittel.

Die Harnsäure zersetzt sich also mit salpetriger Säure, in Form von rauchender Salpetersäure angewandt, in der Weise, dass gerade ein Viertel ihres Stickstoffs oder ein Atom dadurch in Freiheit gesetzt wird. Da die vier Stickstoffatome der Harnsäure nach der jetzt wahrscheinlichen Formel



paarweise dieselbe Stellung im Molekül haben, so hätte man, wenn überhaupt Entwicklung von Stickstoff, eine solche nach paaren Atomenzahlen erwarten dürfen. Jedenfalls tritt also die Stickstoffentwicklung durch die salpetrige Säure erst in Folge der Zersetzung ein, welche die Harnsäure im ersten Moment durch die Salpetersäure

zu Alloxan und Harnstoff erleidet. Da erstere Substanz mit rauchender Salpetersäure keinen Stickstoff entwickelt, letztere unter denselben Umständen nur ein Atom, so erhält man als scheinbares Endresultat die Entwicklung eines Atoms aus der Harnsäure.

## 2. Guanin $C^5H^5N^5O$ .

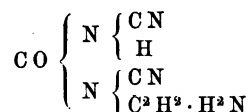
Diese Substanz entwickelt mit salpetriger Säure in Form von rauchender Salpetersäure ebenfalls sehr regelmässig Stickstoff, wie die folgenden beiden Tabellen zeigen, von denen die erste die directen Resultate der Versuche unter denselben Bezeichnungen, wie oben, die zweite die atomistischen Verhältnisse giebt:

1	2	3	4	5	6
0,1776	29,4	752	17	26,86	0,0337
0,1290	22,5	745	13	20,73	0,0260

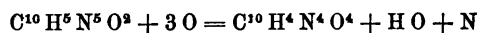
Das Guanin-Molekül = 151 Gew.-Thle. entwickelt also:

14,30 Gew.-Thle. N	oder	1,02 Atom
15,20	„	„ „ 1,08 „
14,75 Gew.-Thle. N	oder	1,05 Atom im Mittel.

Das Guanin entwickelt also mit salpetriger Säure von den fünf Atomen Stickstoff seines Moleküls gerade eins, eine Thatsache, die mit der üblichen Guaninformel



in bester Uebereinstimmung steht. STRECKER<sup>1</sup> hat bekanntlich gefunden, dass Guanin bei Einwirkung von Salpetersäure ein gelbes Product liefert, das nach seinen Untersuchungen ein Gemenge von Xanthin mit einem nitrirten Xanthin ist, aus dem man durch Reductionsmittel ebenfalls Xanthin erhalten kann. Die Bildung des Nitrokörpers ist somit als ein secundärer Process aufzufassen, der für das Wesen der Reaction nicht weiter in Betracht kommt. STRECKER hat damals für die Umwandlung des Guanins in Xanthin folgende Gleichung (in alten Symbolen) gegeben:



<sup>1</sup> *Liebig's Ann. d. Chemie u. Pharmacie.* 1858. 108. Bd. S. 141.

Führt man in diese Gleichung die salpetrige Säure mit ein, so erhält man:



welche auf das Genaueste mit den von mir gefundenen Verhältnissen übereinstimmt.

3. Sarkin oder Hypoxanthin  $\text{C}^5\text{H}^4\text{N}^4\text{O}$  entwickelt mit rauchender Salpetersäure keinen Stickstoff. Da die vier Stickstoffatome dieses Moleküls ebenfalls nur als Cyan- oder Cyamidstickstoff vorhanden sind, so war dieses Verhalten des Sarkins nach den bisherigen Erfahrungen nur natürlich. Dasselbe gilt vom Xanthin, das auch schon nach den obigen mit Guanin erhaltenen Resultaten sich gegen salpetrige Säure indifferent verhalten muss.

4. Alloxan  $\text{C}^4\text{H}^2\text{N}^2\text{O}^4$ ,  
 Alloxansäure  $\text{C}^4\text{H}^4\text{N}^2\text{O}^5$ ,  
 Alloxantin  $\text{C}^8\text{H}^4\text{N}^4\text{O}^7 + 3\text{H}^2\text{O}$

entwickeln gleichfalls mit salpetriger Säure keinen Stickstoff.

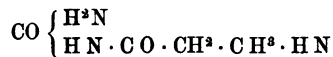
5. Kreatin  $\text{C}^4\text{H}^9\text{N}^3\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$  giebt mit salpetriger Säure, in Form von rauchender Salpetersäure angewandt, eine sehr regelmässige Stickstoffentwicklung. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

1	2	3	4	5	6
0,0938	23,0	756	13	21,51	0,0270
0,0885	20,8	756	14	19,37	0,0243
0,1302	32,2	756	15	29,82	0,0374
0,1310	33,0	760	13	31,03	0,0389

Berechnet man hieraus die Mengen Stickstoff, die aus dem Molekül entwickelt werden, auch hier wiederum unter der Annahme, dass nur die Hälfte des Stickstoffs aus dem Kreatin stammt, so ergibt sich, dass aus einem Molekül = 149 Gew.-Thln. frei wird:

21,4	Gew.-Thle. N	oder	1,53	Atom
20,5	"	"	1,46	"
21,4	"	"	1,53	"
22,2	"	"	1,58	"
<hr/>				
21,4	Gew.-Thle. N	oder	1,53	Atom im Mittel.

Da das Kreatin als ein durch einen Sarkosinrest substituierter Harnstoff



angesehen werden muss, so wäre die Entwicklung nur eines seiner drei Atome Stickstoff zu erwarten gewesen, so lange die Reaction der salpetrigen Säure rein verlaufen wäre; jedenfalls veranlasst die Anwesenheit der Salpetersäure secundäre Zersetzungen, die das Resultat verwischen. Das Verhalten des Kreatins gegen salpetrige Säure ist bereits früher untersucht worden. Nach DESSAIGNES<sup>1</sup> zersetzt sich das Kreatin in Wasser suspendirt mit salpetriger Säure nicht, als salpetersaures Salz in Wasser gelöst nur langsam, so dass trotz der eintretenden Gasentwicklung selbst nach längerer Einwirkung keine stickstofffreie Substanz erhalten wird. Dem entstehenden Product gab DESSAIGNES die Formel  $C^6H^8N$ . Es scheint indess nicht, als ob der Körper später eingehender untersucht worden sei. Jedenfalls zeigen aber diese Versuche von DESSAIGNES, dass die Reaction der salpetrigen Säure auf Kreatin eine complicirte ist, und dass dabei zwei Moleküle dieser Substanz zusammentreten müssen, um unter Stickstoffverlust und gleichzeitiger Oxydation ein neues Product zu liefern. Auch die oben mitgetheilten Versuche, nach denen aus einem Molekül Kreatin 1,5 Atome Stickstoff oder aus zwei Molekülen drei Atome Stickstoff entwickelt werden, deuten auf das gleiche Verhalten hin.

6. Kreatinin  $C^4H^7N^3O$ . Diese Substanz entwickelt mit salpetriger Säure ganz unregelmässig Stickstoff, wie folgende Versuche darthun:

1	2	3	4	5	6
0,0825	9,8	762	16	9,11	0,0114
0,0750	5,8	762	16	5,30	0,0066
0,0375	9,6	748	13	8,88	0,0112
0,0930	20,8	758	11	19,68	0,0247
0,0690	10,0	758	11	9,47	0,0119

Das Molekül Kreatinin = 113 Gew.-Thle. entwickelt hiernach:

7,80	Gew.-Thle. N	oder	0,55	Atom
4,96	"	"	0,35	"
16,80	"	"	1,20	"
15,00	"	"	1,07	"
9,80	"	"	0,70	"

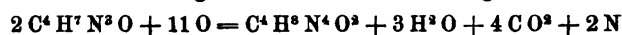
Auch das Verhalten des Kreatinins gegen salpetrige Säure ist von DESSAIGNES<sup>2</sup>, später aber noch von M. MÄRKER<sup>3</sup> untersucht

<sup>1</sup> *Liebig's Ann. d. Chemie u. Pharmacie.* 1854. 92. Bd. S. 407.

<sup>2</sup> Ebendasselbst 1856. 97. Bd. S. 339.

<sup>3</sup> Ebendasselbst 1865. 133. Bd. S. 305.

worden. Dem letztgenannten Forscher zufolge entstehen hierbei unter gleichzeitiger Oxydation aus dem Kreatinin zwei neue isomere Basen, für deren Bildung MÄRKER die Gleichung:



giebt, d. h. also, es treten bei der Reaction zwei Moleküle Kreatinin unter Verlust je eines Atoms Stickstoff und gleichzeitiger Oxydation zu dem neuen Molekül zusammen. Bei meinen Versuchen wurde die dieser Gleichung entsprechende Stickstoffmenge nur bei zwei Versuchen annähernd entwickelt, nämlich bei dem dritten und vierten Versuche, bei welchen aus einem Molekül Kreatinin nahezu ein Atom Stickstoff frei gemacht wurde. Die übrigen Versuche entfernen sich weit von diesem Verhältniss.

7. Allantoin  $\text{C}^4 \text{H}^6 \text{N}^4 \text{O}^5$  entwickelt mit salpetriger Säure gleichfalls nicht ganz regelmässig Stickstoff. Es wurde bei den Versuchen angewandt und gefunden:

1	2	3	4	5	6
0,151	38,4	760	15	35,79	0,0449
0,107	30,0	760	12	28,34	0,0356

hiernach entwickelt das Molekül = 151 Gew.-Thle.:

23,49 Gew.-Thle. N oder 1,67 Atom
26,28 „ „ „ 1,88 „

Nach E. MULDER<sup>1</sup> erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure, welche viel Untersalpetersäure enthält, auf Allantoin in der Kälte eine von MULDER als Allansäure  $\text{C}^4 \text{H}^5 \text{N}^5 \text{O}^5$  bezeichnete Säure neben Allantursäure und Harnstoff, der allerdings unter den Bedingungen des Versuchs nicht bestehen kann, sondern weiter in Kohlensäure und Stickstoff zerfällt. Der bei meinen Versuchen gemessene Stickstoff stammt also jedenfalls nicht direct aus dem Allantoin, sondern aus dem durch Einwirkung der Salpetersäure daraus entstehenden Harnstoff.

8. Guanidin  $\text{CN}^3 \text{H}^5$ . Diese Base wurde theils als kohlensaures Salz  $(\text{CH}^5 \text{N}^3)^2 \text{H}^2 \text{CO}^3$ , theils als salzsaures Salz  $\text{CH}^5 \text{N}^3 \text{HCl}$  angewandt. Da sich das Guanidin unter anderen auch durch die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorpikrin, und zwar hierbei unter Entwicklung salpetriger Säure bildet,<sup>2</sup> so folgt schon hieraus eine

<sup>1</sup> *Chem. Central-Blatt.* 1871 S. 696; *Liebig's Ann. d. Chemie u. Pharmacie.* 1871. 159. Bd. S. 349.

<sup>2</sup> *Liebig's Ann. d. Chemie u. Pharmacie.* 1866. 139. Bd. S. 107.



größere Beständigkeit des Körpers gegen salpetrige Säure. Dennoch zeigt das Guanidin mit rauchender Salpetersäure Stickstoffentwicklung, jedenfalls nachdem es vorher unter dem Einfluss derselben in Harnstoff und Ammoniak übergegangen. Die Stickstoffentwicklung ist indess keine regelmäßige und schwankt ungefähr zwischen 1—1,5 Atom auf das Molekül, wie folgende Versuche zeigen:

1. Kohlensaures Guanidin angewandt und gefunden:

1	2	3	4	5	6
0,1145	30,0	758	16	27,76	0,0349
0,0690	31,0	758	18	28,42	0,0357
0,1120	42,0	758	17	39,25	0,0493
0,1120	47,8	759	12	45,09	0,0564

2. Salzsäures Guanidin angewandt und gefunden:

1	2	3	4	5	6
0,0965	24,8	759	15	23,10	0,0290
0,0893	30,2	761	14	28,06	0,0352
0,0965	33,0	759	14	30,85	0,0387

Hieraus berechnen sich für das halbe Molekül kohlensaures Guanidin = 90 Gew.-Thle.:

13,7 Gew.-Thle. N oder 0,98 Atom	
23,3	„ „ „ 1,66 „
19,8	„ „ „ 1,42 „
22,3	„ „ „ 1,60 „

und für das Molekül salzsäures Guanidin = 95,5 Gew.-Thle.:

14,3 Gew.-Thle. N oder 1,02 Atom	
18,8	„ „ „ 1,34 „
19,1	„ „ „ 1,36 „

9. Uramil  $C^4H^3(NH^2)N^2O^8$  entwickelt mit rauchender Salpetersäure nur geringe Mengen Stickstoff. Es wurde gefunden:

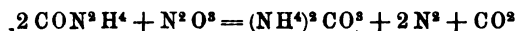
1	2	3	4	5	6
0,1023	7,6	750	21	6,79	0,0085
0,1330	8,0	750	21	6,89	0,0086

oder das Molekül = 143 Gew.-Thle. entwickelt:

6,0 Gew.-Thle. N oder 0,43 Atom	
4,6	„ „ „ 0,34 „

10. Caffein  $C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O$  entwickelt mit rauchender Salpetersäure keinen Stickstoff.

11. Harnstoff  $\text{CON}^2\text{H}^4$ . Die Zersetzung des Harnstoffs durch salpetrige Säure ist schon zu verschiedenen Malen Gegenstand der Untersuchung gewesen. In neuerer Zeit hat sich CLAUS<sup>1</sup> damit beschäftigt. Nach demselben zersetzt sich der Harnstoff nach der Gleichung



nur dann genau, wenn man mit der salpetrigen Säure zugleich die ihr äquivalente Menge einer stärkeren Säure einträgt. Letztere Bedingung ist natürlich bei Anwendung rauchender Salpetersäure erfüllt, und somit erhielt ich denn in Uebereinstimmung mit CLAUS bei meinen Versuchen Zahlen, welche genau mit dessen gegebener Zersetzungsgleichung übereinstimmen. Folgende Zahlen wurden bei den Versuchen gefunden:

1	2	3	4	5	6
0,1000	43,0	759	20	39,40	0,0494
0,0845	37,0	759	23	33,14	0,0416
0,0860	35,6	759	18	32,68	0,0410
0,0965	38,5	744	14	35,27	0,0442

Hiernach entwickelt das Molekül Harnstoff oder 60 Gew.-Thle.:

14,8	Gew.-Thle. N oder 1,05 Atom				
14,8	„	„	„	1,05	„
14,3	„	„	„	1,02	„
13,7	„	„	„	0,98	„
<hr/>					
14,4	Gew.-Thle. N oder 1,03 Atom im Mittel.				

### III. Amide.

1. Furfuramid  $\text{C}^{15}\text{H}^{12}\text{N}^2\text{O}^3$ . Es möge gestattet sein, diesen seiner Constitution nach noch nicht aufgeklärten Körper unter diese Klasse zu stellen. Das Furfuramid zersetzt sich unter dem Einfluss von Säuren leicht in Ammoniak und Furfurol, es wird sich also bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf diese Substanz neben salpetersaurem Ammoniak auch salpetrigsaures Ammoniak bilden, und es lässt sich daher, je nach der Geschwindigkeit, mit welcher die rauchende Salpetersäure zugesetzt wird, und je nach geringen Temperaturschwankungen eine gröfsere oder geringere Stickstoffentwicklung erwarten. Die Versuche ergaben folgende Zahlen:

<sup>1</sup> *Berichte d. Deutschen chemischen Gesellschaft.* 4. Jahrg. 1871. S. 140.

1	2	3	4	5	6
0,1295	20,4	746	14	18,76	0,0235
0,1655	17,6	746	13	16,24	0,0203
0,1520	19,8	746	16	18,02	0,0226
0,1497	17,2	746	13	15,87	0,0199
0,1170	16,5	752	15	15,21	0,0181
0,1370	22,0	742	14	20,10	0,0252
0,1220	16,4	752	14	15,19	0,0190

Hieraus berechnen sich auf ein Molekül oder 268 Gew.-Thle.:

24,4 Gew.-Thle. N oder 1,74 Atom	
16,5	„ „ „ 1,18 „
19,9	„ „ „ 1,42 „
17,7	„ „ „ 1,26 „
20,6	„ „ „ 1,47 „
24,6	„ „ „ 1,76 „
20,8	„ „ „ 1,48 „

Es werden demnach je nachdem ein bis zwei Atome Stickstoff aus dem Furfuramid durch rauchende Salpetersäure entwickelt. Dem Furfuramid isomer ist das Furfurin. Diese Base entwickelt mit salpetriger Säure, wie ich gefunden habe, keinen Stickstoff. Sie soll nach BERTAGNINI<sup>1</sup> schon bei halbstündigem Erhitzen von Furfuramid auf 110—120° C. aus diesem entstehen. Aus dem Verhalten beider Körper gegen salpetrige Säure ergibt sich nun die Möglichkeit, die Temperaturgrenzen, innerhalb deren sich der Umwandlungsprocess des Amids in Furfurin vollzieht, genauer zu bestimmen, da von diesem Punkte an die Stickstoffentwicklung mit salpetriger Säure gänzlich aufhören wird, beziehentlich wenigstens eine Verminderung erfahren muss.

Folgende Versuche wurden in dieser Richtung angestellt:

a) Furfuramid 1 Stunde auf 60° erhitzt:

1	2	3	4	5	6
0,2770	46,8	748	20	41,92	0,0526

b) 1 Stunde auf 70° erhitzt:

0,2072	26,2	748	16	23,91	0,0300
--------	------	-----	----	-------	--------

c) 1 Stunde auf 80° erhitzt:

0,6240	22,0	748	16	20,08	0,0252
--------	------	-----	----	-------	--------

d) 1 Stunde auf 100° erhitzt:

0,1900	2,8	747	22	2,47	0,0031
--------	-----	-----	----	------	--------

Das Molekül Furfuramid entwickelte somit nach der Behandlung bei

<sup>1</sup> Liebig's Ann. d. Chemie u. Pharmacie. 1853. 88. Bd. S. 127.

a)	25,4	Gew.-Thle.	N	oder	1,81	Atom
b)	19,3	"	"	"	1,38	"
c)	5,4	"	"	"	0,38	"
d)	2,2	"	"	"	0,15	"

Von diesen Zahlen liegen die beiden ersten innerhalb der für unverändertes Furfuramid beobachteten Grenzen, die beiden nächsten weit unter diesen. Man muss daraus schließen, dass die Umwandlung des Furfuramids bereits bei 80° beginnt und bei 100° nahezu vollendet ist.

2. Hydrobenzamid  $C^{21}H^{18}N^2$  entwickelt aus gleichem Grunde wie das Furfuramid mit salpetriger Säure Stickstoff nur unregelmäßig, wie folgende Versuche zeigen:

1	2	3	4	5	6
0,1807	17,6	753	13	16,39	0,0205
0,1787	15,8	753	17	14,45	0,0181
0,1970	17,3	753	14	16,04	0,0201
0,1740	20,4	747	15	18,68	0,0234

Das Molekül = 298 Gew.-Thle. entwickelt demnach:

16,8	Gew.-Thle.	N	oder	1,20	Atom
15,0	"	"	"	1,07	"
15,1	"	"	"	1,08	"
20,0	"	"	"	1,43	"

Auch das Hydrobenzamid liefert nach BERTAGNINI<sup>1</sup> nach 3 bis 4stündigem Erhitzen auf 120—130° eine isomere Base, das Amarin. Da auch diese Substanz, wie ich mich überzeugte, mit salpetriger Säure keinen Stickstoff entwickelt, so liefs sich der Umwandlungsprocess des Hydrobenzamids in Amarin in ähnlicher Weise wie oben bei dem Furfuramid verfolgen. Die Versuche ergaben Nachstehendes:

a) Hydrobenzamid 1 Stunde auf 70° erhitzt:

1	2	3	4	5	6
0,3427	44,2	755	20	39,97	0,0500

b) 1 Stunde auf 80° erhitzt:

0,3165	36,5	755	21	32,84	0,0412
--------	------	-----	----	-------	--------

c) 1 Stunde auf 90° erhitzt:

0,3685	42,5	755	18	38,80	0,0487
--------	------	-----	----	-------	--------

d) 1 Stunde auf 100° erhitzt:

0,3740	45,2	755	24	40,06	0,0503
--------	------	-----	----	-------	--------

e) 1 Stunde auf 110° erhitzt:

Kein Stickstoff.

<sup>1</sup> Liebig's Ann. d. Chemie u. Pharmacie. 1853. 88. Bd. S. 127.

Das Molekül entwickelt demnach nach der Behandlung bei

a)	21,7	Gew.-Thle.	N	oder	1,55	Atom
b)	19,4	"	"	"	1,38	"
c)	19,6	"	"	"	1,40	"
d)	20,0	"	"	"	1,43	"
e)	0,0	"	"	"	0,00	"

Das Hydrobenzamid widersteht also unverändert einer Temperatur bis zu 100°, wird aber schon durch einstündiges Erhitzen auf 110° in sein Isomeres umgewandelt.

Von den eigentlichen Amiden habe ich noch

3) Acetamid und Oxamid mit rauchender Salpetersäure behandelt; beide Stoffe zerfallen mit Säuren in Ammoniak und die betreffende Säure, und es liefs sich daher gleichfalls unregelmäßige Stickstoffentwicklung erwarten. Für das Acetamid wurde 0,54 und 0,45 Atom Stickstoff, für das Oxamid zwischen 1,2—1,8 Atom auf das Molekül gefunden. Nähere Angaben sind hier unnöthig.

#### IV. Amidosäuren.

1. Glycocoll (Amidoessigsäure)  $C^2H^5NO^2$  entwickelt mit rauchender Salpetersäure nur sehr geringe Mengen von Stickstoff (vgl. indess das Verhalten gegen salpetrigsaures Kali). Folgende Versuche wurden angestellt:

1	2	3	4	5	6
0,1775	16,6	754	23	14,76	0,0185
0,1605	8,2	755	20	7,41	0,0093
0,1845	6,8	755	20	6,14	0,0077

Das Molekül = 75 Gew.-Thle. entwickelt hiernach:

3,9	Gew.-Thle.	N	oder	0,28	Atom
2,1	"	"	"	0,15	"
1,5	"	"	"	0,11	"

2. Hippursäure (Benzoamidoessigsäure)  $C^9H^9NO^3$  entwickelt mit rauchender Salpetersäure keinen Stickstoff (vgl. Verhalten gegen salpetrigsaures Kali).

3. Leucin (Amidocaprinsäure)  $C^6H^{13}NO^2$  giebt ebenfalls nur eine höchst geringe Stickstoffentwicklung. Es wurde angewandt und gefunden:

1	2	3	4	5	6
0,0765	4,0	752	15	3,68	0,0046

oder ein Molekül = 131 Gew.-Thle. gab

3,9 Gew.-Thle. N oder 0,28 Atom.

4. Tyrosin (Aethylamidoparaoxybenzoesäure)  $C^9H^{11}NO^3$  zeigt auch nur geringe Neigung sich mit rauchender Salpetersäure zu zersetzen:

1	2	3	4	5	6
0,1205	5,4	761	14	5,06	0,0063
0,1480	8,2	761	15	7,65	0,0096

oder ein Molekül = 181 Gew.-Thle. entwickelt:

4,6 Gew.-Thle. N oder 0,33 Atom
5,8 „ „ „ 0,41 „

Das Verhalten der Asparaginsäure (Amidobernsteinsäure)  $C^4H^7NO^4$  gegen rauchende Salpetersäure ist bereits von SACHSSE untersucht worden. Ich kann dessen Angaben nur bestätigen.

#### V. Stickstoffhaltige Glykoside.

Von diesen habe ich untersucht:

1. Solanin  $C^{43}H^{71}NO^{16}$ . Die Stickstoffentwicklung ist hier eine unregelmäßige, wie die folgenden Versuche zeigen:

1	2	3	4	5	6
0,1090	2,0	748	17	1,81	0,0023
0,4855	3,0	754	13	2,79	0,0035
0,6090	2,0	754	17	1,83	0,0023

oder auf das Molekül = 857 Gew.-Thle.:

9,0 Gew.-Thle. N oder 0,64 Atom
3,0 „ „ „ 0,21 „
1,5 „ „ „ 0,11 „

Das aus dem Solanin durch Einwirkung von Säuren entstehende Solanidin entwickelt, wie ich mich überzeugt habe, keinen Stickstoff. Die unregelmäßige Entwicklung, die das Solanin wahrnehmen lässt, erklärt sich daher jedenfalls dadurch, dass je nachdem größere oder geringere Quantitäten dieser Substanz durch Einwirkung der Salpetersäure in Solanidin übergehen, und somit ihren Stickstoff der salpetrigen Säure entziehen.

2. Amygdalin  $C^{20}H^{27}NO^{11} + 3H^2O$  entwickelt mit rauchender Salpetersäure keinen Stickstoff.

#### VI. Gallensäuren.

Weder die Glykocholsäure  $C^{26}H^{43}NO^6$  noch die Taurocholsäure  $C^{26}H^{45}NO^7S$  geben mit rauchender Salpetersäure Stickstoff aus. Auch das zu letzteren Säuren in naher Beziehung stehende Taurin  $C^2H^7SNO^3$  entwickelt mit rauchender Salpetersäure keinen Stickstoff.

Wendet man statt der rauchenden Salpetersäure das salpetrigsaure Kali und verdünnte Salpetersäure als Entwickler der salpetrigen Säure an, so werden die Resultate in mehrfacher Beziehung andere. Bei diesem zweiten, von SACHSSE ausgearbeiteten Verfahren verdrängt man die in den Apparaten vorhandene Luft erst durch Stickoxyd, bringt, sobald dies Ziel erreicht ist, die zu zersetzende Substanz, ohne dass gleichzeitig Luft eindringen kann, hinein, zersetzt sie mit der salpetrigen Säure, und nimmt schliesslich das gleichzeitig mit entstandene Stickoxyd durch Eisenvitriol hinweg.

Die oben angeführten Alkaloide entwickeln nach dieser Methode ebenfalls keinen Stickstoff. Es gilt dies auch von dem Betain, welches wiederum als salzsaures Salz angewandt wurde.

Die Ureide zeigen entweder unter den fraglichen Bedingungen gar keine Zersetzung, oder sie entwickeln Stickstoff, aber nur unregelmässig. Alle diejenigen Körper dieser Klasse, welche durch rauchende Salpetersäure nicht unter Stickstoffentwicklung zersetzt werden, bleiben auch unzersetzt bei Einwirkung des salpetrigsauren Kali's. Harnsäure, welche mit rauchender Salpetersäure eine so regelmässige Stickstoffentwicklung zeigt, wird durch salpetrigsaures Kali fast nicht verändert. Guanin giebt unter diesen Umständen messbare Stickstoffmengen aus, wie der folgende Versuch zeigt:

1	2	3	4	5	6
0,118	11,6	762	13	10,93	0,0137

woraus folgt, dass auf das Molekül oder 151 Gew.-Thle. entbunden werden:

8,7 Gew.-Thle. N oder 0,63 Atom.

Auch das Allantoin zersetzt sich in geringem Grade bei Anwendung des salpetrigsauren Kali's;

1	2	3	4	5	6
0,1040	15,0	760	13	14,10	0,0177
0,0975	8,4	758	11	7,95	0,0100

woraus für das Molekül = 158 Gew.-Thle. folgen:

13,4 Gew.-Thle. N oder 0,96 Atom

8,1       "       "       "       0,58       "

Dasselbe ist der Fall bei dem kohlensauren Guanidin:

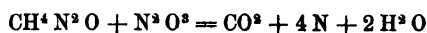
1	2	3	4	5	6
0,125	7,8	750	18	7,07	0,0089

oder

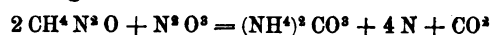
3,2 Gew.-Thle. N oder 0,24 Atom

auf das halbe Molekül = 90 Gew.-Thle. umgerechnet.

Die Zersetzung des Harnstoffs mit Hülfe des salpetrigen Kalis ist bereits von SACHSSE<sup>1</sup> untersucht worden. Derselbe hatte gefunden, dass dieselbe unter den genannten Umständen nicht glatt verläuft, sondern Resultate giebt, die theils der Gleichung



theils der Gleichung



entsprechen. Zu demselben Ergebniss gelangte ich durch die folgenden Versuche:

1	2	3	4	5	6
0,0645	39,3	755	17	36,05	0,0452
0,0725	43,4	755	18	39,62	0,0497

woraus für das Molekül = 60 Gew.-Thle. folgen:

21,0	Gew.-Thle.	N	oder	1,50	Atom
20,5	"	"	"	1,47	"

Die Amidosäuren, welche, mit rauchender Salpetersäure behandelt, kaum Stickstoff entwickeln, zeigen dagegen mit salpetrigsaurem Kali eine sehr regelmässige Entbindung. Für das Leucin und Tyrosin hat dies bereits SACHSSE nachgewiesen. Meine Versuche zeigen, dass auch bei einem anderen Gliede der Leucinreihe, dem Glycocoll, dieselbe Regelmässigkeit herrscht. Es wurde bei zwei Versuchen angewandt und gefunden:

1	2	3	4	5	6
0,1435	42,8	754	16	39,41	0,0495
0,0785	25,8	755	17	23,66	0,0297

hiernach entbindet das Molekül = 75 Gew.-Thle.:

12,9	Gew.-Thle.	N	oder	0,93	Atom
14,2	"	"	"	1,01	"

Dagegen entwickelt die Hippursäure, die durch Benzoyl substituirte Amidoessigsäure, mit salpetrigsaurem Kali nur Spuren von Stickstoff. SOKOLOFF und STRECKER<sup>2</sup> geben an, dass die Hippursäure durch die Einwirkung von salpetriger Säure auf ihre Lösung in concentrirter Schwefelsäure nicht zersetzt werde, erst bei dem Einleiten eines Stromes von salpetriger Säure in eine warme wässrige Lösung von Hippursäure trete Zersetzung ein. Die hieraus ersichtliche ver-

<sup>1</sup> *Landwirthschaftl. Versuchs-Stationen*, Bd. XVII. 1874 S. 327.

<sup>2</sup> *Liebig's Ann. d. Chemie u. Pharmacie*. 1851. 80. Bd. S. 17.



hältnissmässig grössere Beständigkeit der Hippursäure gegen salpetrige Säure zeigte sich auch bei meinen bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommenen Versuchen.

Die Asparaginsäure, an der SACHSSE überhaupt zunächst das ganze Verfahren studirte, giebt natürlich ebenfalls glatte Resultate. Ich fand:

	1	2	3	4	5	6
	0,0585	10,6	753	19	9,51	0,0119
oder	13,5 Gew.-Thle. N oder 0,98 Atom					
auf das Molekül =	133 Gew.-Thle.					

Ebenso wie sich die Glycoside gegen rauchende Salpetersäure verhalten, verhalten sie sich auch gegen salpetrigsaures Kali. Vom Solanin wurde angewandt und gefunden:

	1	2	3	4	5	6
	0,1010	1,0	750	15	0,91	0,0011
	0,0925	1,5	750	15	1,37	0,0015
	0,2900	2,2	755	16	2,03	0,0025

woraus sich für das Molekül = 857 Gew.-Thle. ergibt:

4,66 Gew.-Thle. N oder 0,38 Atom
7,87       "       "       "       0,56       "
3,54       "       "       "       0,27       "

Das Amygdalin entwickelt auch mit salpetrigsaurem Kali keinen Stickstoff. Von den Gallensäuren zersetzt sich weder die Taurocholsäure noch die Glykocholsäure mit salpetrigsaurem Kali. Das Taurin liefert nach GIBBS<sup>1</sup> bei Einwirkung von Salpetersäure und salpetrigsaurem Kali Isaethionsäure. Meine Versuche weisen darauf hin, dass die Zersetzung regelmässig erfolgt. Es wurden angewandt und gefunden:

	1	2	3	4	5	6
	0,1600	30,2	762	15	28,22	0,0354
	0,1350	24,0	765	15	22,51	0,0282
	0,0980	20,8	747	16	18,96	0,0238
	0,1050	20,2	747	16	18,41	0,0231

Hiernach entwickelt das Molekül Taurin = 125 Gew.-Thle.:

13,8 Gew.-Thle. N oder 0,99 Atom
13,0       "       "       "       0,93       "
15,2       "       "       "       1,08       "
13,7       "       "       "       0,98       "

<sup>1</sup> *Jahres-Bericht d. Chemie.* 1858 S. 550.

Es ist vor einiger Zeit von HÜFNER<sup>1</sup> das Verhalten verschiedener Amidosubstanzen gegen ein anderes Reagens, das von KNOP eingeführte unterbromigsaure Natron, studirt worden, welches gleichfalls den Amidwasserstoff unter Entbindung von Stickstoff wie die salpetrige Säure oxydirt. Ein Vergleich der Schlüsse, zu denen HÜFNER auf Grund seiner Versuche gelangt ist, mit den aus den meinigen sich ergebenden wird eine gewisse Uebereinstimmung beider zeigen. „Die Gegenwart von Cyan in einem Molekül erschwert die Oxydation gleichzeitig anwesender Amide“, sagt HÜFNER auf Seite 27 seiner citirten Abhandlung. Derselbe Einfluss des Cyans, nur noch in stärkerem Grade, zeigt sich auch bei meinen Versuchen. Denn wenn es HÜFNER gelang, mit Hülfe des KNOP'schen Reagens aus dem Guanin mehr als  $\frac{1}{5}$ , aus dem Caffein mehr als  $\frac{1}{4}$  des Stickstoffs zu entwickeln, so zeigte sich in beiden Körpern der Stickstoff, soweit er als Cyamidstickstoff vorhanden war, gänzlich beständig, ganz abgesehen von der Harnsäure, deren wahres Verhalten bei meinen Versuchen in Folge secundärer Reactionen, wie ich glaube, etwas vermischt wurde.

Freilich ist es nicht blos das Cyan, welches der Amidogruppe die gröfsere Beständigkeit verleiht, auch andere Radicale haben unter Umständen dieselbe Wirkung, wenn sie in das Amid eintreten. Glycocoll giebt mit salpetriger Säure eine ganz regelmäfsige Stickstoffentwicklung, das Benzoylglycocoll (Hippursäure) dagegen gar keine. Andererseits zeigt wiederum das Beispiel des Tyrosins, der Aethylamidoparaoxybenzoesäure, dass hier keine allgemeine Regelmäfsigkeit vorliegt. Diese Substanz entwickelt mit der salpetrigen Säure ebenfalls ganz regelmäfsig Stickstoff, wenngleich ihr Molekül die substituirte Amidogruppe  $C^2H^5 \cdot HN$  enthält.

Wäre dieses Verhalten des Tyrosins nicht, so könnte man folgende allgemeine Regel aufstellen: Mit Hülfe von salpetriger Säure wird die Amidgruppe nur dann unter Oxydation des Wasserstoffs und unter Entwicklung von Stickstoff zerstört, wenn sie als  $H^2N$  vorhanden ist. Es unterbleibt aber diese Zerstörung, wenn 1 Atom des Amidwasserstoffs durch irgend ein anderes Radical ersetzt worden ist. Mit diesem Satz in Uebereinstimmung befindet sich das Verhalten des Sarkins, des Alloxans, des Alloxantins, des Caffeins, der

<sup>1</sup> *Journal f. prakt. Chemie.* 1871. N. F. 3. Bd. S. 1.

Hippursäure und auch der Harnsäure einer-, des Guanins, des Kreatins, des Harnstoffs u. a. m. andererseits. Die erstgenannten Körper enthalten ihren sämtlichen Stickstoff als  $\text{CN} \cdot \text{HN}$  d. h. als Cyamid, beziehentlich, was die Hippursäure anlangt, als  $\text{C}^7\text{H}^5\text{O} \cdot \text{HN}$  und entwickeln mit salpetriger Säure keinen Stickstoff, wogegen die letzteren den Stickstoff, soweit er in ihnen als  $\text{H}^2\text{N}$  vorhanden, unter denselben Umständen frei werden lassen. Wie gesagt, bildet hier das Tyrosin  $\text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{HO} \cdot \text{C}^2\text{H}^5 \cdot \text{HN} \cdot \text{COHO}$  eine zur Vorsicht mahnende Ausnahme.

Das Amid wird nach HÜFNER durch unterbromigsaures Natron weniger leicht zerstört, wenn es mit einem Kohlenwasserstoffe, als wenn es mit einem Carbonylmolekül unmittelbar verbunden ist, auch die gleichzeitige Anlagerung eines Kohlenwasserstoffs an dasselbe Carbonyl vermag die Oxydation des Amidwasserstoffs im gleichen Moleküle zu verhindern. Ein derartiger Einfluss eines Kohlenwasserstoffs, wie ihn HÜFNER angiebt, zeigt sich bei keinem meiner Versuche. Die Asparaginsäure  $\text{C}^2\text{H}^3 \cdot \text{H}^2\text{N} \cdot (\text{CO} \cdot \text{HO})^2$  zersetzt sich mit derselben Leichtigkeit, wie der Harnstoff  $\text{CO} \cdot (\text{H}^2\text{N})^2$ , ja man braucht nur an die Leichtigkeit zu erinnern, mit welcher das Anilin  $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{H}^2\text{N}$  durch salpetrige Säure zersetzt wird, um die gänzliche Einflusslosigkeit der Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs auf die Reaction darzuthun.

---

•

---

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

---



**TEL. NO. 642-2532**

**Renewed books are subject to immediate recall.**

[illegible]

General Library  
University of California  
Berkeley

Sachsse, R. ed.  
Phytochemische unter-  
suchungen

NOV 16 1941

QK861  
S3  
Biology  
Library

LIBRARIES



10338

M123310

QK861

S3

Biology  
Library

THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY

